CHIMIE

Manual pentru clasa a 12-a

ION BACIU / DANIELA BOGDAN
GEORGE LOLOIU

C1

liceALL 2000

12

CHIMIE

Manual pentru clasa a 12-a

ION BACIU / DANIELA BOGDAN
GEORGE LOLOIU

C1

filiera teoretică / specializările: matematică-informatică, științe ale naturii;
filiera tehnologică / profil resurse naturale și protecția mediului / specializările: chimie industrială și protecția mediului, agricol, agromontan, veterinar.

liceALL 2000

Aprobat de Ministerul Educației și Cercetării cu OMEC nr. 3918 din 11 iunie 2002.

CHIMIE. Manual pentru clasa a XII-a: C1
Ion BACIU, Daniela BOGDAN, George LOLOIU

Copyright © 2002, 2003 – ALL EDUCATIONAL

Toate drepturile asupra prezentei ediții aparțin Editurii **ALL EDUCATIONAL.**
Nici o parte din acest volum nu poate fi copiată fără permisiunea scrisă a editurii.
Drepturile de distribuție în străinătate aparțin în exclusivitate editurii.

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale
Baciu, Ion
Chimie: manual pentru clasa a XII-a: C1 / Ion Baciu,
Daniela Bogdan, George Loloiu – București: **ALL EDUCATIONAL,** 2002, 2003
112 p.; il; 26 cm. – (Liceall 2000)
ISBN 973-684-529-X

I. Bogdan, Daniela
II. Loloiu, George

54(075.35)

Redactor:	ing. **Mariana Cărbunar**
Design:	**Florian Bulmez**
Coperta colecției:	**Stelian Stanciu**
Tehnoredactare:	**Florian Bulmez**
Ilustrații:	**Florian Bulmez**

Editura **ALL EDUCATIONAL:** Bd Timișoara, nr. 58, sector 6, 76548 – București
Tel.: 402 26 00
Fax: 402 26 10

Distribuție: Tel.: 402 26 30; 402 26 34
Comenzi la: comenzi@all.ro
URL: http://www.all.ro

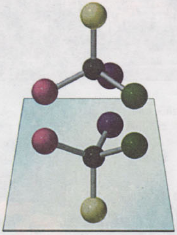
În prezenta ediție sunt folosite elemente grafice și fotografii din publicații ce nu aparțin editurii. ALL EDUCATIONAL nu a reușit să contacteze deținătorii de copyright, dar va achita la cerere proprietarilor de drept costurile de reproducere.

PRINTED IN ROMANIA

CUPRINS

Capitolul 1
Izomeria compuşilor organici (extindere)

1.1. Izomeri de sterici 6
Autoevaluare 13
Aplicații 14
Test de evaluare 15



Capitolul 2
Compuşi organici cu funcțiuni simple

2.1. Compuşi carbonilici (extindere) 17
Autoevaluare 30
Aplicații 30
Test de evaluare 32
2.2. Acizi carboxilici 33
Autoevaluare 42
Aplicații 42
Test de evaluare 44
2.3. Derivați funcționali ai acizilor carboxilici 45
Autoevaluare 55
Aplicații 56
Test de evaluare 57

Capitolul 3
Compuşi organici cu funcțiuni mixte

3.1. Aminoacizi 59
Autoevaluare 65
Aplicații 65
3.2. Proteine 66
Autoevaluare 70
Aplicații 70
Test de evaluare 71
3.3. Zaharide 72
Autoevaluare 85
Aplicații 86
Test de evaluare 87

Capitolul 4
Compuşi organici cu importanță practică (extindere)

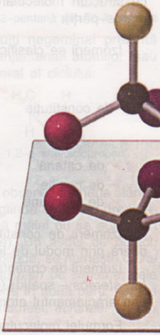
4.1. Medicamente 89
Autoevaluare 94
Aplicații 95
4.2. Polimeri sintetici 96
Autoevaluare 100
Aplicații 100
Test de evaluare 101
Agenți poluanți ai mediului 102
Test de evaluare finală 105
Răspunsuri 107

CAPITOLUL 1

EXTINDERE

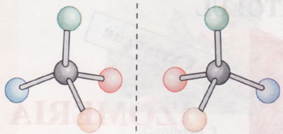
IZOMERIA COMPUŞILOR ORGANICI

1.1. Izomeri sterici



1.1.

Izomeri sterici



NOȚIUNI FUNDAMENTALE

- izomeri
- izomeri de constituție
- izomeri sterici
- chiralitate
- enantiomeri
- * mezoformă

Amintește-ți!

- Compoziția se referă la raportul elementelor dintr-o substanță (determinat prin analiză elementală) și se exprimă prin diferite formule: procentuală, brută (empirică), moleculară.
- Izomerii sunt compuși cu aceeași formulă moleculară, dar cu structuri moleculare și proprietăți diferite (gr. *isos*–aceleași; *meros*–părți).

Izomerii se clasifică astfel:

Izomeri
- de constituție
  - de catenă
  - de poziție
  - de funcțiune
- de configurație
  - geometrici
  - optici
- de conformație
  - conformeri

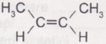
Izomerii de constituție (de catenă, de poziție, de funcțiune) diferă prin modul de legare a atomilor în moleculă.

Izomerii de configurație și conformație, numiți și stereoizomeri (gr. *stereos* – spațiu) (geometrici, optici și de conformație), diferă prin aranjamentul atomilor în spațiu, dar au constituții identice.

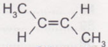
Formulei moleculare C_4H_8 îi corespund următorii 6 izomeri:

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$

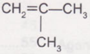
1–butenă (1)



cis–2–butenă (2)

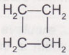


trans–2–butenă (3)

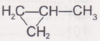


$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_3$

2-metilpropenă (4)



ciclobutan (5)



metilciclopropan (6)

Izomeri de constituție:
– *de catenă*: 1–4; 2–4; 3–4 și 5–6;
– *de poziție*: 1–2 și 1–3;
– *de funcțiune*: 1–5; 1–6; 2–5; 2–6; 3–5; 3–6; 4–5 și 4–6.

Stereoizomeri:
– *geometrici*: 2–3.

Izomeri de configurație

Configurația desemnează aranjamentul spațial, rigid al atomilor față de planul legăturii π sau al unui ciclu saturat, în cazul izomerilor geometrici, sau față de un atom de carbon (centru) cu patru substituenți diferiți pentru izomerii optici.

Izomeri geometrici

1. *Alchene*. Legătura π împiedică rotația în jurul legăturii σ_{C-C} din dubla legătură (fig. 1.1). De aceea, alchenele, care conțin substituenți diferiți la atomii de carbon implicați în legătura dublă, prezintă doi *izomeri geometrici*. Aceștia diferă prin aranjamentul spațial al atomilor (sau grupelor de atomi) față de planul legăturii duble:

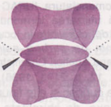
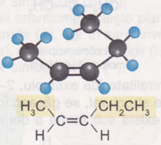
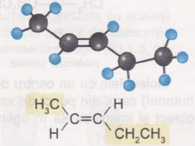


Fig. 1.1. Legătura dublă carbon-carbon (model).

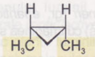


cis–2-pentenă sau *Z*–2-pentenă

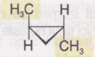


trans–2-pentenă sau *E*–2-pentenă

2. *Cicloalcani*. Cicloalcanii disubstituiți negeminal prezintă izomeri geometrici; aceștia diferă prin aranjamentul atomilor (sau al grupelor de atomi) față de planul general al ciclului:



cis–1,2-dimetilciclopropan



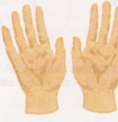
trans–1,2-dimetilciclopropan

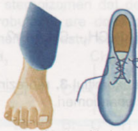
Reține!

- Izomerul *cis* are substituenții identici situați de aceeași parte a planului legăturii π sau a ciclului.
- Izomerul *trans* are substituenții identici situați de o parte și de alta a planului.
- În cazul alchenelor cu patru substituenți diferiți la atomii de carbon din dubla legătură, pentru desemnarea izomerilor geometrici se folosește sistemul ***Z–E*** de nomenclatură.
- Izomerii *cis–trans* se pot denumi și cu ajutorul prefixelor ***Z*** și ***E***.

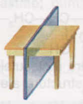
Izomeri optici

Privește cu atenție figura alăturată! Vei observa că mâna stângă se află în relația obiect–imaginea sa în oglindă cu mâna dreaptă. Indiferent de mișcările realizate, cele două mâini nu se suprapun una peste cealaltă (sunt *nesuperpozabile*). Un astfel de obiect, care nu se suprapune cu imaginea sa în oglindă, se numește *chiral* (gr. *cheir* – mână). Obiectele *chirale nu au plan de simetrie*; cele care prezintă un plan de simetrie (le împarte în două părți, fiecare fiind imaginea în oglindă a celeilalte) se numesc *achirale*.





obiecte *chirale*



obiect *achiral*

Același raționament se poate aplica și în cazul moleculelor. Prin studierea unui număr mare de compuși organici, s-au stabilit elementele structurale care determină apariția chiralității moleculelor. Astfel, un atom de carbon de care se leagă *patru substituenți diferiți* se numeşte *centru de chiralitate* sau *atom de carbon asimetric*[1] (simbolizat cu un asterisc) şi conferă moleculei, în ansamblu, *chiralitate*[2] (fig. 1.2).

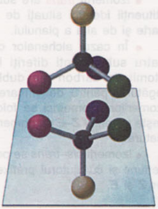
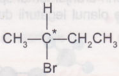


Fig. 1.2. Moleculele enantiomerilor diferă prin aranjamentul spațial al atomilor (sunt ca obiectul şi imaginea sa în oglindă).

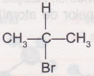
De exemplu, atomul de carbon 2 din molecula 2–bromobutanului este centru de chiralitate, deoarece se leagă de patru substituenți diferiți. În schimb, atomul de carbon 2 din molecula 2–bromopropanului nu este centru de chiralitate, doi dintre substituenți fiind identici:



$$\mathrm{CH_3-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Br}{\overset{*}{C}}}-CH_2CH_3}$$

2–bromobutan

moleculă *chirală*

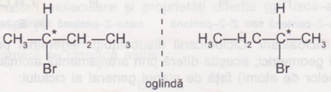


$$\mathrm{CH_3-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Br}{C}}-CH_3}$$

2–bromopropan

moleculă *achirală*

Moleculele cu un centru de chiralitate (de exemplu, 2–bromobutanul) care, din punct de vedere structural, se găsesc în relația obiect şi imaginea sa în oglindă există sub forma a doi izomeri.



$$\mathrm{CH_3-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Br}{\overset{*}{C}}}-CH_2-CH_3 \qquad H_3C-H_2C-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Br}{\overset{*}{C}}}-CH_3}$$

Cei doi izomeri se numesc *enantiomeri* (gr. *enantion* – opus), deoarece nici unul nu este identic (este opus) cu imaginea sa în oglindă.

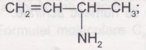
Exersează!

1. De ce alchenele cu doi substituenți identici legați de un atom de carbon implicat în dubla legătură nu prezintă izomeri geometrici (de exemplu, 1–butena)?

2. Reprezintă formulele de structură ale izomerilor geometrici pentru:

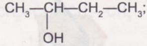
a) 3,4–dimetil–3–heptenă; b) 1,2–dimetilciclobutan.

3. Care dintre moleculele redate prin următoarele formule de structură prezintă un centru de chiralitate:

a) 

$$\mathrm{CH_2{=}CH-\underset{\displaystyle NH_2}{CH}-CH_3};$$

b) CH_3-CHBr_2;

c) 

$$\mathrm{CH_3-\underset{\displaystyle OH}{CH}-CH_2-CH_3};$$

d) CH_3-CH_2-Br?

4. Pentru moleculele chirale de la exercițiul **3.** reprezintă formulele de structură ale perechilor de enantiomeri.

Enantiomerii sunt substanțe care se pot separa printr-o metodă adecvată. Spre deosebire de izomerii de constituție, care au

Reține!

- Atomii de carbon implicați în legături multiple nu sunt centre de chiralitate, deoarece nu conțin patru substituenți diferiți.

---

[1] Nomenclatura IUPAC recomandă utilizarea termenului de *centru de chiralitate* în locul celui de *atom de carbon asimetric* (Pure and Applied Chemistry, Vol. 68, Nr. 12, p. 2193, **1996**).

[2] Se cunosc şi alte tipuri, mai complexe, de chiralitate.

proprietăţi fizico-chimice diferite, enantiomerii au aceleaşi puncte de fierbere sau de topire, aceeaşi densitate şi solubilitate. Deoarece s-a menţionat că nu sunt substanţe identice, apare întrebarea firească: prin ce proprietate diferă totuşi enantiomerii?

În anul 1815, fizicianul francez *Jean Baptiste Biot* (1774-1862) a descoperit că anumite substanţe prezintă proprietatea de a roti planul luminii polarizate (sunt *optic active*).

Enantiomerii sunt substanţe optic active (*antipozi optici*) şi *diferă prin modul cum interacţionează cu lumina plan-polarizată*. Astfel:

- un enantiomer roteşte planul luminii polarizate în sensul acelor de ceasornic (spre dreapta) cu un anumit număr de grade (α) şi se numeşte *dextrogir* (lat. *dextro* – la dreapta) (fig.1.3, *a*); acesta este simbolizat cu (+);
- celălalt enantiomer roteşte planul luminii polarizate cu acelaşi număr de grade (α), dar în sens invers rotaţiei acelor de ceasornic (spre stânga), şi se numeşte *levogir* (lat. *laevo* – la stânga) (fig.1.3, *b*); acesta este simbolizat cu (–).

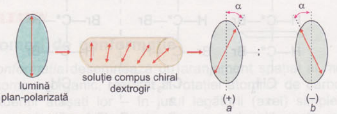


Fig. 1.3. Enantiomerii rotesc planul luminii polarizate: *a* – spre dreapta (+); *b* – spre stânga (–).

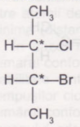
Rotaţia planului luminii polarizate este o caracteristică a substanţelor chirale (*optic active*). Moleculele achirale (v. 2–bromopropanul) nu rotesc planul luminii polarizate (sunt *optic inactive*).

Amestecul echimolecular al doi enantiomeri se numeşte *amestec racemic* şi este simbolizat (±); acesta *este optic inactiv*, deoarece jumătate dintre moleculele din amestec rotesc planul luminii polarizate spre dreapta, cu un anumit unghi, iar celelalte molecule rotesc planul luminii polarizate spre stânga, cu acelaşi unghi (fig.1.4).

FACULTATIV

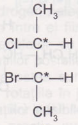
Izomeri optici cu două centre de chiralitate

Compuşii organici cu *n* centre de chiralitate prezintă un *număr maxim* de stereoizomeri dat de formula 2^n. De exemplu, 2–bromo–3–clorobutanul are două centre de chiralitate; numărul de stereoizomeri ai acestui compus este $2^2 = 4$.



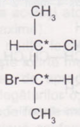
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C^*-Cl \\ | \\ H-C^*-Br \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

1



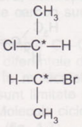
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Cl-C^*-H \\ | \\ Br-C^*-H \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

2



$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C^*-Cl \\ | \\ Br-C^*-H \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

3

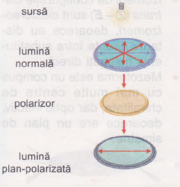


$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Cl-C^*-H \\ | \\ H-C^*-Br \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

4

Reţine!

- Lumina normală constă în unde electromagnetice care oscilează în toate planurile pe direcţia de propagare.
- În lumina plan-polarizată, undele electromagnetice oscilează într-un singur plan, perpendicular pe direcţia de propagare; aceasta se obţine prin trecerea luminii normale printr-un polarizor (prismă Nicol):



Schema optică a unui polarimetru.

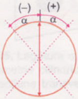
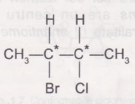


Fig.1.4. Amestecul racemic (±) este optic inactiv (α – α = 0).



$$\begin{array}{c} H\quad\ H \\ |\quad\ \ | \\ CH_3-C^*-C^*-CH_3 \\ |\quad\ \ | \\ Br\quad Cl \end{array}$$

2–bromo–3–clorobutan

În ce relație se găsesc cei patru stereoizomeri?

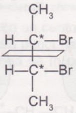
- Perechile **1–2** și **3–4** sunt perechi de enantiomeri.

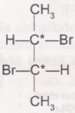
Stereoizomerii de configurație care nu sunt enantiomeri se numesc *diastereoizomeri* (izomeri de distanță), deoarece au distanțe diferite între substituenții nelegați direct (de exemplu, între atomii de Br și Cl în compușii **1** și **3**).

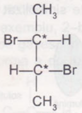
- Stereoizomerii **1–3**, **1–4**, **2–3** și **2–4** sunt în relația de diastereoizomerie.

Spre deosebire de enantiomeri, diastereoizomerii au proprietăți fizice (puncte de fierbere și de topire, densitate, solubilitate) și chimice diferite.

Anumiți compuși organici cu două centre de chiralitate prezintă numai trei stereoizomeri. Un astfel de compus este 2,3–dibromobutanul, care conține aceiași substituenți la cei doi atomi de carbon chirali:


1


2


3

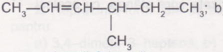
Stereoizomerul **1** are un plan de simetrie care trece prin mijlocul legăturii C_2—C_3 și împarte molecula în două părți identice. De aceea, compusul **1** este identic cu imaginea sa în oglindă, deci este optic inactiv și se numește *mezoformă* (gr. *mesos* – mijloc). Mezoforma **1** este în relație de diastereoizomerie cu enantiomerii **2** și **3**.

Reține!

- Izomerii de configurație *cis-trans* (***Z – E***) sunt *diastereoizomeri,* deoarece au distanțe diferite între substituenții nelegați direct.
- Mezoforma este un compus cu mai multe centre de chiralitate, dar optic inactiv, deoarece are un plan de simetrie.

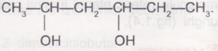
Probleme rezolvate

1. Reprezintă structurile stereoizomerilor următorilor compuși:

a) 

$$CH_3-CH=CH-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH_3;$$

4–metil–2–hexenă

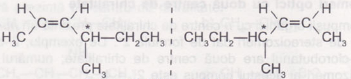
b) 

$$CH_3-\overset{*}{C}H(OH)-CH_2-\overset{*}{C}H(OH)-CH_2-CH_3.$$

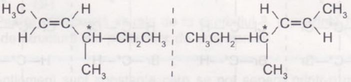
2,4–hexandiol

Rezolvare:

a) 4–metil–2–hexena există sub forma a 4 stereoizomeri, deoarece fiecare dintre cei doi izomeri *cis-trans* are un centru de chiralitate (2 *enantiomeri*).

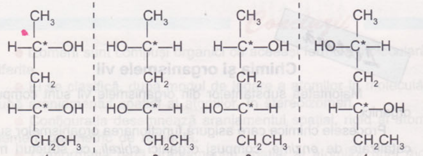


cis–4–metil–2–hexenă [(+) și (–)]



trans–4–metil–2–hexenă [(+) și (–)]

b) Molecula 2,4–hexandiolului are două centre de chiralitate, deci $2^2 = 4$ stereoizomeri: două perechi de enantiomeri (**1–2** şi **3–4**); stereoizomerii **1–3**, **1–4**, **2–3** şi **2–4** se găsesc în relaţia de diastereoizomerie.



1 2 3 4

2. Precizează dacă şi în ce sens va roti planul luminii polarizate o probă obţinută prin amestecarea a: a) 10 mL soluţie 0,1 *M* enantiomer (+) şi 10 mL soluţie 0,1 *M* enantiomer (–); b) 10 mL soluţie 0,1 *M* enantiomer (+) şi 20 mL soluţie 0,1 *M* enantiomer (–).

Rezolvare:

a) 10^{-3} moli (+) şi 10^{-3} moli (–) → amestec racemic; b) 10^{-3} moli (+) şi $2 \cdot 10^{-3}$ moli (–) → spre stânga.

FACULTATIV

Izomeri de conformaţie

Conformaţia desemnează un aranjament spaţial al moleculei unui compus organic, rezultat al rotaţiei atomilor de carbon – cu substituenţii ataşaţi lor – în jurul legăturii (axei) simple (σ_{C-C}) care-i uneşte (fig. 1.5). Pentru fiecare moleculă poate exista un număr infinit de astfel de structuri spaţiale, numite *izomeri de conformaţie* sau *conformeri*.

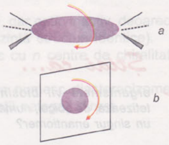


Fig. 1.5. Legătura σ_{C-C}: *a* – simetrie cilindrică; *b* – secţiune transversală.

În cazul etanului, molecula poate adopta două conformaţii extreme: una *eclipsată* şi una *intercalată* (fig.1.6).

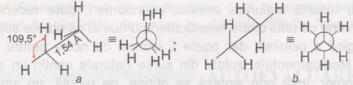


Fig. 1.6. Etanul: *a* – conformaţie eclipsată; *b* – conformaţie intercalată.

În conformaţia eclipsată (fig. 1.6, *a*) cea mai puţin stabilă, atomii de hidrogen de la primul atom de carbon se găsesc în faţa atomilor de hidrogen de la cel de al doilea atom de carbon, astfel că privind modelul moleculei etanului de-a lungul axei ce uneşte cei doi atomi de carbon nu se văd decât cei trei atomi de hidrogen legaţi la primul atom de carbon, ceilalţi trei, legaţi de al doilea atom de carbon, fiind situaţi în spatele lor (sunt eclipsaţi).

În conformaţia intercalată (fig.1.6, *b*) cea mai stabilă, interacţiile între atomii de hidrogen nelegaţi la acelaşi atom de carbon sunt minime (distanţele între ei fiind maxime).

În cazul moleculelor cu mai multe legături simple C–C, numărul conformaţiilor posibile creşte foarte mult şi diferenţele de stabilitate dintre acestea sunt greu de apreciat. În moleculele compuşilor ciclici, rotaţiile în jurul legăturilor σ_{C-C} sunt limitate şi numărul conformaţiilor posibile scade foarte mult. Molecula ciclohexanului adoptă, practic, numai două conformaţii (fig. 1.7).

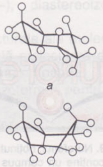


Fig. 1.7. Conformaţiile ciclohexanului: *a* – forma scaun (cea mai stabilă); *b* – forma baie.

Lectură

Chimia şi organismele vii

Majoritatea substanţelor din organismele vii sunt compuşi organici.

Procesele chimice care asigură funcţionarea organismelor sunt catalizate de *enzime*, compuşi organici *chirali*, cu structuri mai complicate.

Cei doi enantiomeri reacţionează în acelaşi mod cu compuşii *achirali*. În schimb, aceştia au proprietăţi chimice diferite când reacţionează cu compuşii *chirali*.

Pe acest principiu se bazează şi interacţiunea enzimelor cu substanţele organice din organismele vii. Cu alte cuvinte, o enzimă va interacţiona numai cu un anumit enantiomer, al cărui aranjament spaţial al atomilor corespunde celui al enzimei (aşa cum un lacăt este descuiat numai de o anumită cheie) (fig. 1.8).

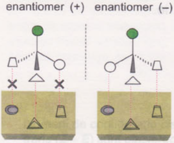


Fig. 1.8. Reprezentarea schematică a interacţiunii unei enzime cu un singur enantiomer [(–)].

De exemplu, *receptorii*, situaţi la exteriorul celulelor nervilor senzitivi, sunt proteine (compuşi chirali), care interacţionează diferit cu enantiomerii. Receptorii olfactivi pot percepe şi diferenţia aproximativ 10 000 de mirosuri. Astfel, (–) carvona se găseşte în mentă, iar (+) carvona în chimen. Cei doi enantiomeri sunt percepuţi cu mirosuri foarte diferite, deoarece fiecare interacţionează cu un anumit receptor.

Enantiomerii pot avea acţiune fiziologică diferită în organism. De aceea, în cazul medicamentelor pe bază de compuşi chirali, trebuie testată acţiunea ambilor enantiomeri; date recente au demonstrat că unul dintre enantiomeri nu numai că nu are acţiunea fiziologică a celuilalt, dar poate fi extrem de nociv pentru organism. Medicamentele izolate din surse naturale conţin un singur enantiomer, însă prin sinteză se obţine, de regulă, un amestec racemic. Companiile farmaceutice, fie le utilizează ca atare (fig. 1.9), fie în anumite cazuri sunt obligate să separe amestecul racemic.

NUROFEN
12 TABLETE
RĂCEALĂ ŞI GRIPĂ
RAPID ŞI EFICIENT ÎN ELIMINAREA SIMPTOMELOR RĂCELII

Fig. 1.9. Nurofenul, obţinut în anul 1961, conţine un compus fiziologic activ sub formă de amestec racemic (± ibuprofen).

Chimistul francez Louis Pasteur (1822-1895) a separat pentru prima dată doi enantiomeri, cei ai acidului tartric (sub formă de tartrat dublu de sodiu şi de amoniu). Acidul tartric (acid 2,3–dihidroxi–1,4–butandioic), obţinut din struguri, se mai numea *acid racemic* (lat. *racemus* – ciorchine de struguri) şi, de aceea, Pasteur a introdus termenul de *amestec racemic*, pentru a sugera că acidul tartric este de fapt amestecul al doi enantiomeri. Acest termen se foloseşte astăzi pentru orice amestec echimolecular de doi enantiomeri.

Ştiai că...

- *organismele vii biosintetizează, de obicei, numai un singur enantiomer?*

Concluzii

- Izomerii sunt compuşi organici cu aceeaşi formulă moleculară, dar cu structuri moleculare diferite.
- Ei se clasifică, după modul de legare a atomilor în moleculă, în izomeri de constituţie şi, după aranjamentul spaţial al atomilor, în stereoizomeri.
- Configuraţia desemnează aranjamentul spaţial, rigid al atomilor din moleculă faţă de un element geometric de referinţă.
- Conformaţia redă aranjamentul spaţial al atomilor unei molecule, ca urmare a rotaţiei substituenţilor în jurul legăturii σ_{C-C}.
- Izomerii geometrici diferă prin aranjamentul atomilor sau al grupelor de referinţă faţă de planul legăturii π sau faţă de planul unui ciclu din molecula respectivă.
- Chiralitatea se referă la neidentitatea (nesuperpozabilitatea) unei molecule cu imaginea sa în oglindă şi este o proprietate a întregii molecule.
- Un atom de carbon cu patru substituenţi diferiţi constituie un centru de chiralitate.
- Moleculele chirale nu au plan de simetrie.
- Enantiomerii diferă prin aranjamentul atomilor faţă de centrul de chiralitate şi au:

  a) proprietăţi fizice identice, cu excepţia sensului în care rotesc planul luminii polarizate: enantiomerul dextrogir (+) roteşte planul luminii polarizate în sensul acelor de ceasornic (spre dreapta), cu un anumit număr de grade (α), iar cel levogir (–) roteşte planul luminii polarizate cu acelaşi număr de grade (α) în sens invers rotaţiei acelor de ceasornic (spre stânga);

  b) proprietăţi chimice identice, cu excepţia reacţiilor cu alţi compuşi chirali.
- Amestecul echimolecular a doi enantiomeri se numeşte amestec racemic şi este optic inactiv.
- * Mezoforma este un compus cu mai multe centre de chiralitate, dar optic inactiv, deoarece are un plan de simetrie (molecula şi imaginea sa în oglindă reprezintă structuri identice).
- * Numărul maxim de stereoizomeri pentru un compus organic cu *n* centre de chiralitate este 2^n.
- * Stereoizomerii de configuraţie, care nu sunt enantiomeri, se numesc diastereoizomeri (izomeri de distanţă), deoarece au distanţe diferite între substituenţii nelegaţi direct.

AUTOEVALUARE

Bifează în căsuţele următoare, dacă ai dobândit *competenţele specifice* corespunzătoare:

☐ Să defineşti termenii: izomeri, constituţie, configuraţie, conformaţie, centru de chiralitate, molecule chirale şi achirale, enantiomer dextrogir (+) şi levogir (–), diastereoizomeri*, amestec racemic, mezoformă*.

☐ Să recunoşti şi să clasifici izomerii în funcţie de caracteristicile structurale ale moleculelor.

☐ Să stabileşti şi să denumeşti corect izomerii posibili pentru o formulă moleculară dată.

☐ Să identifici caracteristicile structurale care fac posibilă apariţia izomeriei optice.

☐ Să reprezinţi şi să diferenţiezi enantiomerii, diastereoizomerii* şi mezoforma* pentru o formulă de constituţie dată.

☐ Să reprezinţi antipodul optic (imaginea în oglindă) al unui enantiomer.

Aplicaţiile următoare te vor ajuta să-ţi îmbunătăţeşti performanţele:

APLICAȚII

Izomeri de constituție

1. Completează spațiile libere.

a) Izomerii sunt compuși cu aceeași formulă ...., dar cu .... diferite.

b) Izomerii de catenă diferă prin ....

c) Izomerii de ...... diferă prin poziția unei grupe funcționale.

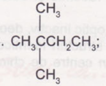
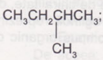
d) Izomerii de funcțiune diferă prin .... grupelor funcționale.

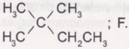
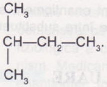
e) Tautomerii (de exemplu, alcoolul vinilic și acetaldehida) sunt izomeri de funcțiune și diferă prin poziția unei .... și a unui ....

2. Reprezintă izomerii de constituție cu formula moleculară: a) C_4H_6; b) C_4H_8O (exceptând enolii care sunt instabili).

3. Grupează compușii următori în: a) identici; b) izomeri; c) omologi.

A. $C(CH_3)_4$; B. $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$;

C. 
$CH_3\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}CH_2CH_3$; D. 
$CH_3CH_2\underset{CH_3}{CH}CH_3$;

E. ; F. 
$\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}}-CH_2-CH_3$.

Stereoizomeri

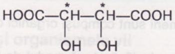
4. Reprezintă, acolo unde este cazul, izomerii *cis-trans* (*Z—E*):

a) 1–pentenă; b) 3–metil–2–pentenă; c) 1–cloropropenă; d) 1–bromo–1–cloropropenă; e) 1,1–dimetilciclohexan; f) 1,2–dimetilciclohexan.

5. Precizează numărul de stereoizomeri de configurație în cazul următorilor compuși:

a) 2–pentanol; b) 2,4–dimetilhexan; c) 1,3–dicloro–1–butenă; d) 1,2–dibromobutan.

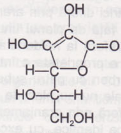
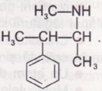
6*. Acidul tartric, izolat din struguri, are următoarea formulă de constituție:


$HOOC-\underset{OH}{\overset{*}{C}H}-\underset{OH}{\overset{*}{C}H}-COOH$

a) Precizează numărul real de stereoizomeri.

b) Reprezintă stereoizomerii posibili și indică relația dintre ei.

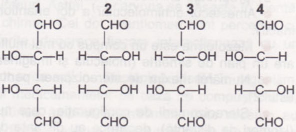
7. Marchează cu un asterisc centrele de chiralitate din următorii compuși:

a)  b) 

vitamina C

efedrină

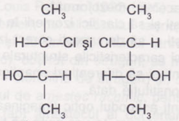
8*. Grupează compușii 1–4 în: a) enantiomeri; b) diastereoizomeri; c) structuri identice (mezoformă).



9. Ce volum de soluție 0,05 *M* de acid (–) tartric trebuie să adaugi la 5 mL soluție 0,1 *M* de acid (+) tartric, pentru a obține un amestec racemic ?

Problemă pentru concurs

10. Structurile:



sunt:

A. mezoforme; B. anomeri; C. tautomeri; D. diastereoizomeri; E. enantiomeri.

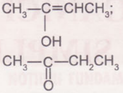
(UMF, 1991)

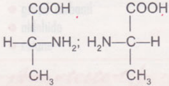
TEST DE EVALUARE

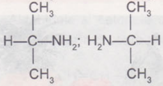
Timp de lucru: 50 minute

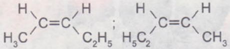
I. Scrie numărul de ordine al perechilor de substanțe din coloana A însoțit de litera din coloana B care indică relația dintre compuşi.

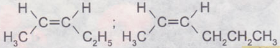
A

1. 
$CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{C}}=CHCH_3$; $CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_2CH_3$

2. 
$H-\overset{COOH}{\underset{CH_3}{C}}-NH_2$; $H_2N-\overset{COOH}{\underset{CH_3}{C}}-H$

3. 
$H-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-NH_2$; $H_2N-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-H$

4. 

5. 

B

a. identici
b. enantiomeri
c. tautomeri
d. omologi
e. izomeri geometrici
f. mezoformă

1,25 p

II. Alege cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:

1. 1–Cloropropanul şi 2–cloropropanul sunt izomeri de ... (*catenă/poziție*).

2. Enantiomerii au aranjament spațial ... al atomilor (substituenților) de la atomul de carbon chiral (*diferit/identic*).

3. 2–Butena se prezintă sub forma a două ... *cis-trans* (*configurații/conformații*).

4. 3,4-dimetil–2–hexena are ... stereoizomeri de configurație (*doi/patru*).

5. Amestecul racemic este optic .... (*activ/inactiv*).

1,25 p

III. Pentru următorii compuşi reprezintă cu formule plane stereoizomerii posibili şi precizează în fiecare caz dacă este optic activ sau optic inactiv:

1. 1–cloro–2–metilbutan; 2. 2–cloro–2–metilbutan; 3. 2,3–butandiol; 4. 1–bromo–1,2–dicloroetenă; 5. 3–metil–2–pentenă.

3,75 p

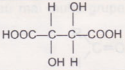
IV. Prin introducerea a 10 mL din soluția unui enantiomer al colesterolului în tubul unui polarimetru care măsoară o rotație a planului luminii polarizate, α = – 39°.

1. Precizează enantiomerul care se află în probă.

2. Ce volum din soluția (de aceeaşi concentrație) celuilalt enantiomer trebuie adăugat, astfel încât rotația observată să fie α = + 39°?

1 p

V. Completează rubricile libere din tabelul următor:

Denumire	Formulă plană	Punct de topire (°C)	Rotația planului luminii polarizate	Solubilitate (g/100 g H_2O la 15°C)
Acid (+) tartric		170		
Acid (–) tartric	 $HOOC-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-COOH$		(–) α°	139
Acid mezotartric		140		125
Acid (±) tartric	–	206		20,6

1,75 p
1 punct din oficiu

CAPITOLUL 2

COMPUȘI ORGANICI CU FUNCȚIUNI SIMPLE

2.1.* Compuși carbonilici
2.2. Acizi carboxilici
2.3. Derivați ai acizilor carboxilici

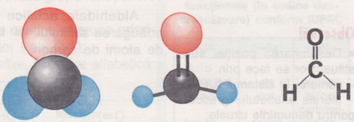
Aroma unor fructe se datorează esterilor organici, derivați ai acizilor carboxilici.

Citricele conțin citral, compus carbonilic cu miros plăcut, caracteristic.

2.1.

EXTINDERE

Compuşi carbonilici



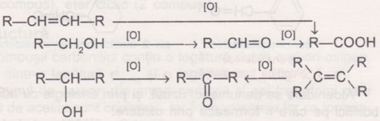
NOŢIUNI FUNDAMENTALE

- grupă carbonil
- aldehide
- cetone
- adiţie
- condensare
- oxidare

Aminteşte-ţi!

Aldehidele şi cetonele se formează prin:

- oxidarea hidrocarburilor şi a alcoolilor:

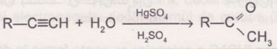


$$R-CH=CH-R \xrightarrow{[O]} R-COOH$$

$$R-CH_2OH \xrightarrow{[O]} R-CH=O \xrightarrow{[O]} R-COOH$$

$$R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-R \xrightarrow{[O]} R-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-R \xleftarrow{[O]} R_2C=CR_2$$

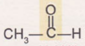
- adiţia apei la alchine (reacţia Kucerov):



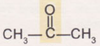
$$R-C\equiv CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

Numeroşi compuşi naturali cu arome specifice (vanilina, o aldehidă cu aromă de vanilie, camforul etc.) sau cu rol biologic în organism (hormonii sexuali feminini şi masculini) sunt compuşi carbonilici.

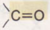
Aldehidele şi *cetonele* sunt compuşi organici care conţin în moleculă una sau mai multe grupe carbonil ($>C=O$).



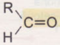
acetaldehidă



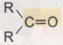
acetonă



grupă carbonil



aldehidă



cetonă

În formaldehidă, primul termen din clasa aldehidelor, atomul de carbon din grupa carbonil se leagă de doi atomi de hidrogen; în celelalte aldehide, acesta se leagă de un atom de hidrogen şi de un radical hidrocarbonat. În cetone, atomul de carbon carbonilic se leagă de doi radicali identici sau diferiţi (alifatici sau aromatici).

Nomenclatură

Observă!

- Desemnarea poziției substituenților se face prin:

– numere, în sistemul IUPAC;

– literele alfabetului grecesc, pentru denumirile uzuale:

α (2) = alfa;
β (3) = beta;
γ (4) = gama;
δ (5) = delta;
ε (6) = epsilon;

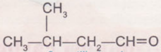
$\overset{6}{\underset{\varepsilon}{C}}H_3\overset{5}{\underset{\delta}{C}}H_2\overset{4}{\underset{\gamma}{C}}H_2\overset{3}{\underset{\beta}{C}}H_2\overset{2}{\underset{\alpha}{C}}H_2-\overset{1}{C}H=O$

- Formula generală a compușilor carbonilici aciclici care conțin numai radicali saturați este $C_nH_{2n}O$.

Aldehidele aciclice se denumesc (conform IUPAC) prin adăugarea sufixului *-al* la numele hidrocarburii cu același număr de atomi de carbon:

$H_2C=O$
metanal
formaldehidă

$CH_3-CH=O$
etanal
acetaldehidă



$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H-CH_2-CH=O$

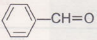
3–metilbutanal
izovaleraldehidă
β–metilbutiraldehidă

Dialdehidele se denumesc prin adăugarea sufixului *-dial* la numele hidrocarburii corespunzătoare:

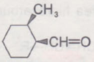
$O=HC-CH=O$
etandial
glioxal

$O=CH-CH_2-CH_2-CH=O$
butandial
aldehidă succinică

Denumirea aldehidelor, în care grupa *formil* (—CHO) se leagă de un atom de carbon al unui sistem ciclic, se formează prin adăugarea sufixului *-carbaldehidă* la numele compusului ciclic corespunzător:



benzencarbaldehidă
benzaldehidă
aldehidă benzoică



cis–2–metilciclohexancarbaldehidă

Aldehidele se denumesc, uzual, și prin analogie cu acizii carboxilici pe care îi formează prin oxidare:

$$CH_2=O \xrightarrow{[O]} HCOOH$$

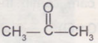
aldehidă formică → acid formic

$$CH_3-CH=O \xrightarrow{[O]} CH_3-COOH$$

aldehidă acetică → acid acetic

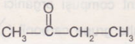
Denumirea IUPAC a cetonelor se poate forma în două moduri:

- prin adăugarea sufixului *-onă* la numele alcanului cu același număr de atomi de carbon (propanonă, butanonă etc.);
- cuvântul *cetonă* se adaugă la numele substituenților grupei carbonil (dimetil-cetonă, etil-metil-cetonă etc.).



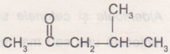
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

propanonă
dimetil–cetonă
acetonă



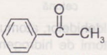
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$

2–butanonă
etil–metil–cetonă

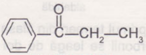


$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H-CH_3$

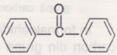
4–metil–2–pentanonă
izobutil–metil–cetonă



fenil–metil–cetonă
acetofenonă



etil–fenil–cetonă
propiofenonă



difenil–cetonă
benzofenonă

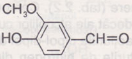
FACULTATIV

Denumirea compuşilor organici cu mai multe grupe funcţionale se formează astfel:

- se alege catena cea mai lungă, care conţine şi grupa prioritară, desemnată prin *sufixul* corespunzător (tab. 2.1);
- celelalte grupe se denumesc, *prin prefixe*, în ordine alfabetică:

CH_3–CH=CH–CH_2—CHO

3–pentenal


4–hidroxi–3–metoxibenzaldehidă

vanilină

Tabelul 2.1

Prioritatea grupelor funcţionale (în ordine descrescătoare) conform IUPAC

Clasă	Sufix	Prefix
Acizi carboxilici	-oic	carboxi-
Esteri	-oat	alcoxi-carbonil-
Amide	-amidă	amido-
Nitrili	-nitril	ciano-
Aldehide	-al	formil-
Cetone	-onă	oxo-
Alcooli	-ol	hidroxi-
Alchene	-enă	alchenil-
Alchine	-ină	alchinil-
Alcani	-an	alchil-

Izomerie

Aldehidele şi cetonele au aceeaşi formulă moleculară şi sunt *izomeri de funcţiune* cu alcoolii nesaturaţi cu o dublă legătură.

Exersează!

Reprezintă şi denumeşte izomerii cu formula moleculară C_3H_6O.

Indicaţie. N.E. = 1 → aldehidă (1 compus), cetonă (1 compus), alcool cu dublă legătură (3 compuşi, dintre care doi enoli instabili), alcool cu ciclu saturat (1 compus), eter cu dublă legătură (1 compus), eter ciclic (2 compuşi).

Structură

- Compuşii carbonilici conţin o legătură dublă carbon-oxigen, formată dintr-o legătură σ_{C-O} şi o legătură π_{C-O} (fig. 2.1, *a*).
- Atomul de carbon din grupa carbonil şi cei trei atomi care se leagă de acesta sunt coplanari, iar între valenţele lor se formează unghiuri de ~120°(fig. 2.1, *a*).
- Legătura dublă C=O este polară, deoarece atomul de oxigen este mai electronegativ decât atomul de carbon (fig. 2.1, *b*).

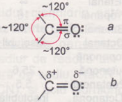


Fig. 2.1. Grupa carbonil: *a* – structură; *b* – polaritate.

FACULTATIV

Atomii de carbon şi de oxigen carbonilici sunt hibridizaţi sp^2. Prin intermediul celor trei orbitali hibrizi sp^2, atomul de carbon formează legăturile σ (fig. 2.2). Unul dintre orbitalii hibrizi sp^2 ai oxigenului formează legătura σ cu atomul de carbon, iar ceilalţi doi conţin perechile de electroni neparticipanţi. Orbitalii *p* nehibridizaţi ai carbonului şi oxigenului formează, prin întrepătrundere laterală, legătura π_{C-O}.

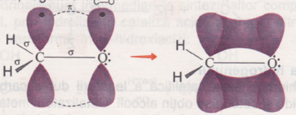


Fig. 2.2. Formarea legăturilor chimice în formaldehidă.

Tabelul 2.2

Punctele de fierbere ale unor compuşi carbonilici

Compus	p.f.(°C)
Metanal	– 21
Etanal	21
Propanal	49
Butanal	75
Propanonă	56
Butanonă	80
2–Pentanonă	102

Tabelul 2.3

Solubilitatea în apă a unor compuşi carbonilici

Compus	Solubilitate (g/100 g apă/25°C)
Metanal	∞
Etanal	∞
Propanal	16
Butanal	7
Octanal	insolubil
Propanonă	∞
Butanonă	25,6
2–Pentanonă	5,5
2–Octanonă	insolubilă

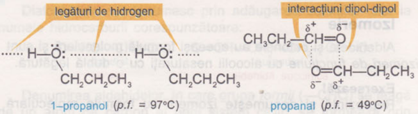
Exersează!

Compară polaritatea moleculelor aldehidelor şi cetonelor, utilizând datele din tabelul 2.3.

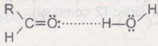
Proprietăţi fizice

● *Starea de agregare* a compuşilor carbonilici depinde de masa lor moleculară. Astfel, formaldehida este gaz, acetaldehida şi acetona sunt lichide.

● *Punctele de fierbere* cresc o dată cu creşterea masei moleculare şi au valori comparabile pentru aldehidele şi cetonele izomere (tab. 2.2). Compuşii carbonilici au puncte de fierbere mai mici decât ale alcoolilor cu masă moleculară comparabilă, deoarece interacţiunile dipol-dipol dintre moleculele lor sunt mai slabe decât legăturile de hidrogen dintre moleculele alcoolilor.



● *Solubilitate.* Datorită electronilor neparticipanţi ai atomului de oxigen din aldehide şi cetone, acestea formează legături de hidrogen cu moleculele de apă:



De aceea, compuşii carbonilici cu masă moleculară mică sunt *solubili* în apă (tab. 2.3). O dată cu creşterea masei moleculare scade însă solubilitatea în apă a compuşilor carbonilici (creşte mărimea radicalului hidrocarbonat, care este hidrofob).

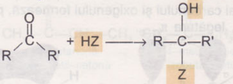
Proprietăţi chimice

Aminteşte-ţi!

● Compuşii nesaturaţi dau trei tipuri de reacţii caracteristice: *adiţie, oxidare* şi *polimerizare.*

Reacţii de adiţie

Reacţiile de adiţie ale aldehidelor şi ale cetonelor decurg după următoarea schemă generală:

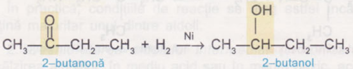


Adiţia hidrogenului

Prin hidrogenarea catalitică a legăturii duble carbon-oxigen din aldehide şi cetone se obţin alcooli. Catalizatorii metalici folosiţi sunt, de regulă, nichelul fin divizat sau paladiul depus pe cărbune.

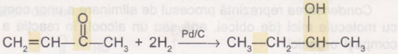
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH{=}O + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$$

butanal (aldehidă) 1–butanol (alcool primar)



$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$$

2–butanonă (cetonă) 2–butanol (alcool secundar)

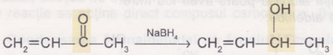


$$CH_2{=}CH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 + 2H_2 \xrightarrow{Pd/C} CH_3-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{CH}-CH_3$$

3–buten–2–onă 2–butanol

FACULTATIV

Reducerea compuşilor carbonilici cu borohidrură de sodiu ($NaBH_4$) sau hidrură de litiu şi aluminiu ($LiAlH_4$) conduce, de asemenea, la alcooli:



$$CH_2{=}CH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{NaBH_4} CH_2{=}CH-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{CH}-CH_3$$

3–buten–2–onă 3–buten–2–ol

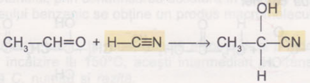
Exersează!

Ce alcooli se obţin prin reducerea următorilor compuşi carbonilici:

a) 2–metilpropanal;
b) benzaldehidă;
c) ciclohexanonă;
d) acetofenonă?

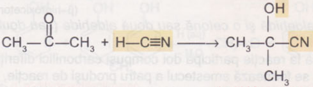
Adiţia acidului cianhidric

Prin adiţia acidului cianhidric (HCN) la aldehide şi cetone se formează *cianhidrine*. Acestea conţin cu un atom de carbon mai mult decât compuşii carbonilici iniţiali:



$$CH_3-CH{=}O + H-C{\equiv}N \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}-CN$$

acetaldehidă cianhidrina acetaldehidei



$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 + H-C{\equiv}N \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-CN$$

acetonă cianhidrina acetonei

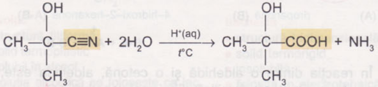
Reţine!

- Acidul cianhidric este un **gaz foarte toxic**. De aceea, acesta se generează în mediul de reacţie din cianură de sodiu, $NaCN$ (sau KCN), şi acid clorhidric:

$NaCN + HCl \rightarrow HCN + NaCl$

FACULTATIV

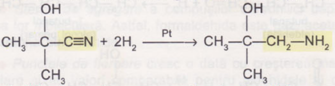
Cianhidrinele sunt intermediari în sinteza altor compuşi organici. Astfel, prin hidroliza în cataliză acidă a grupei nitril, cianhidrinele se transformă în α–hidroxiacizi:



$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-C{\equiv}N + 2H_2O \xrightarrow[t°C]{H^+(aq)} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-COOH + NH_3$$

cianhidrina acetonei acid 2–hidroxi–2–metilpropanoic

Prin reducerea catalitică a grupei nitril se obţin aminoalcooli:



$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-C\equiv N + 2H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-CH_2-NH_2$

cianhidrina acetonei 1–amino–2–metil–2–propanol

Reacţii de condensare

Condensarea reprezintă procesul de eliminare a unor compuşi cu molecule mici (de obicei, apă sau un alcool) în reacţia a doi compuşi organici.

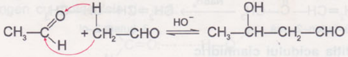
Condensarea aldolică şi crotonică

Reacţia are loc între doi compuşi carbonilici, cu eliminarea unei molecule de apă. Procesul decurge în două etape:

1. adiţia aldolică;
2. deshidratarea aldolului intermediar (crotonizare).

1. *Adiţia aldolică* poate avea loc între:

- *două aldehide:*

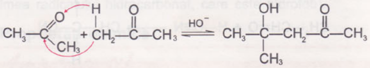


$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + \overset{H}{\overset{|}{C}H_2}-CHO \xrightleftharpoons{HO^-} CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-CH_2-CHO$

acetaldehidă 3–hidroxibutanal

componentă carbonilică componentă metilenică (β–hidroxialdehidă)

- *două cetone:*

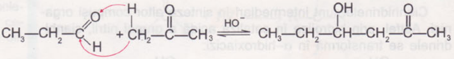


$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + \overset{H}{\overset{|}{C}H_2}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightleftharpoons{HO^-} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{OH}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

acetonă 4–hidroxi–4–metil–2–pentanonă (β–hidroxicetonă)

- *o aldehidă şi o cetonă sau două aldehide (sau două cetone) diferite.*

Dacă la reacţie participă doi compuşi carbonilici diferiţi (A şi B), teoretic, se formează amestecul a patru produşi de reacţie, deoarece fiecare compus poate reacţiona cu el însuşi (A + A → **A-A**; B + B → **B-B**), dar şi cu celălalt (A + B → **A-B**; B + A → **B-A**):



$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + \overset{H}{\overset{|}{C}H_2}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightleftharpoons{HO^-} CH_3-CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

propanal (A) propanonă (B) 4–hidroxi–2–hexanonă (**A-B**)

+

B-A + A-A + B-B

În reacţia dintre o aldehidă şi o cetonă, aldehida este, de obicei, componenta carbonilică, fiind mai reactivă.

Observă!

- Produsul condensării aldehidelor conţine două funcţiuni:

  ald**ehidă şi alco**ol** ⇒ **aldol

  De aceea, reacţiile se numesc, generic, *adiţii aldolice*.
- O moleculă participă la reacţie prin intermediul grupei carbonil (*componenta carbonilică*), iar cealaltă prin grupa metil din poziţia α (*componenta metilenică*).

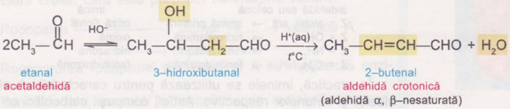
Exersează!

Pe baza modelului alăturat (**A-B**) reprezintă structurile şi denumeşte produşii de reacţie **B-A**, **A-A**, respectiv, **B-B**.

Aldehidele și cetonele care nu conțin hidrogen la atomul de carbon din poziția α față de grupa carbonil pot fi numai componente carbonilice.

În practică, condițiile de reacție se aleg astfel încât să se obțină majoritar unul dintre aldoli.

2. *Deshidratarea aldolului intermediar (crotonizare).* Prin încălzirea aldolilor, în mediu acid sau în mediu bazic, aceștia se deshidratează (ca orice alcool), cu formarea unei legături duble carbon-carbon:



$$2CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}H \underset{}{\overset{HO^-}{\rightleftharpoons}} CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_2-CHO \xrightarrow[t°C]{H^+(aq)} CH_3-CH{=}CH-CHO + H_2O$$

etanal
acetaldehidă

3–hidroxibutanal

2–butenal
aldehidă crotonică
(aldehidă α, β–nesaturată)

Aldolii intermediari ai aldehidelor și cetonelor aromatice sunt instabili; aceștia se deshidratează pe măsură ce se formează, iar din reacție se obține direct compusul carbonilic α, β–nesaturat.

Exersează!

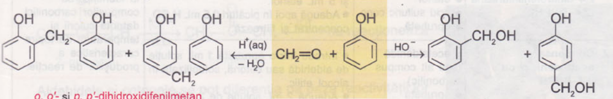
1. Scrie ecuația reacției de obținere a benzilidenacetonei din benzaldehidă(componenta carbonilică) și acetonă (componenta metilenică).
2. Reprezintă structurile și denumește produșii obținuți prin încălzirea cu acid sulfuric a aldolilor **A-B**, **B-A**, **A-A**, **B-B** (A: propanal; B. propanonă).

Condensarea formaldehidei cu fenolul. Fenoplaste

Reacția se aplică industrial datorită importanței practice a produșilor de reacție, numiți *fenoplaste* sau *rășini fenol-formaldehidice.*

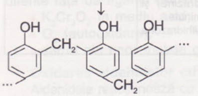
În funcție de condițiile de lucru, se obțin compuși diferiți. Astfel:

- în mediu acid, se formează, mai întâi, derivați hidroxilici ai difenilmetanului; prin condensarea acestora în pozițiile *orto* și *para* ale nucleului benzenic se obține un produs macromolecular, numit *novolac*;
- în mediu bazic, la rece, rezultă alcoolii *o*- și *p*-hidroxibenzilici; prin încălzire la 150°C, acești intermediari se transformă în *bachelită C*, numită și *rezită*.

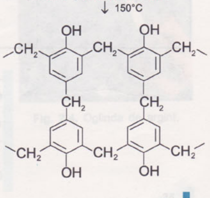


o, o'- și *p, p'*-dihidroxidifenilmetan

alcool *o*- și *p*-hidroxibenzilic



novolac
- structură filiformă
- solid termoplastic
- solubil în alcool
- soluția alcoolică se folosește ca lac anticorosiv și electroizolant

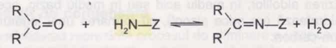


bachelită
- structură tridimensională
- solid termorigid
- insolubilă
- folosită în electrotehnică ca material izolant

FACULTATIV

Condensarea cu derivați ai amoniacului

Aldehidele și cetonele reacționează cu aminele primare ($R—NH_2$) sau cu alți derivați ai amoniacului ($Z—NH_2$) și formează *imine*, compuși organici care conțin o legătură dublă carbon-azot:



$$R_2C=O + H_2N—Z \rightleftharpoons R_2C=N—Z + H_2O$$

aldehidă sau cetonă — imină

Z = alchil, aril	→ amină primară	bază Schiff
Z = OH	→ hidroxilamină	oximă
Z = NH_2	→ hidrazină	hidrazonă
Z = C_6H_5NH	→ fenilhidrazină	fenilhidrazonă

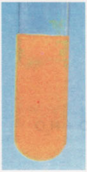
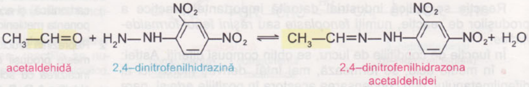


Fig. 2.3. Reacția 2,4–dinitrofenilhidrazinei cu acetaldehida.

În practică, iminele se utilizează pentru caracterizarea aldehidelor și cetonelor respective. Astfel, compușii carbonilici se pot identifica prin reacția lor cu 2,4–dinitrofenilhidrazina (2,4–DNPH), când se formează, ușor, produși de reacție (2,4–dinitrofenilhidrazone), colorați în galben până la portocaliu (fig. 2.3), cu puncte de topire caracteristice:

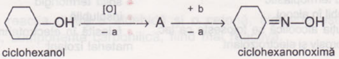

acetaldehidă
2,4–dinitrofenilhidrazină
2,4–dinitrofenilhidrazona acetaldehidei

Experimentează!

	Reactivi și ustensile	Mod de lucru	Concluzii
1. Prepararea soluției de 2,4–dinitrofenilhidrazină (2,4–DNPH)	• 2,4–DNPH • etanol • acid sulfuric conc. • eprubetă	• Introdu într-o eprubetă 0,25 g 2,4–DNPH și 5 mL etanol. • Adaugă apoi în picături 0,5 mL H_2SO_4 concentrat și filtrează.	Reacția servește la identificarea compușilor carbonilici datorită culorii și temperaturii de topire caracteristice a produșilor de reacție.
2. Condensarea acetaldehidei cu 2,4–DNPH	• acetaldehidă (sau alt compus carbonilic) • eprubetă • baie de apă	• Introdu într-o eprubetă 1 mL soluție de aldehidă sau cetonă, solubilizată în alcool etilic. • Adaugă 2 mL soluție de 2,4-dinitrofenilhidrazină (sau fenilhidrazină) și încălzește amestecul 2-3 minute. • Prin răcire, precipită fenilhidrazona corespunzătoare.	

Exersează!

Identifică substanțele a, b și A din următoarea schemă de reacții:



Lectură

Aldehidele şi procesul vederii

În procesul vederii are loc condensarea dintre o aldehidă (11–*cis*–retinal) şi grupa amino a unei proteine (opsina):

$$\underset{\text{11–cis–retinal}}{R{-}CH{=}O} + H_2N{-}\text{opsină} \rightarrow \underset{\text{rodopsină}}{R{-}CH{=}N{-}\text{opsină}} + H_2O$$

Imina formată (rodopsina) absoarbe lumina din domeniul vizibil şi se izomerizează. Această modificare a geometriei moleculei de rodopsină este însoţită de transmiterea unui impuls electric către creier, care este perceput ca imagine vizuală:

$$\begin{tikzcd}
\text{Rodopsina} \arrow[r, "h\nu"] \arrow[dr] & \text{izomer} \arrow[r] & \dots \arrow[r] & \text{vitamina A} \\
& \text{impuls nervos} & &
\end{tikzcd}$$

Regenerarea rodopsinei din vitamina A se realizează enzimatic, în ficat.

Formaldehida, formată în organism prin metabolizarea metanolului, reacţionează mai uşor cu grupa amino din opsină sau enzime (proteine); de aceea, apare orbirea. În cantitate mai mare, formaldehida provoacă moartea, prin distrugerea funcţiilor vitale ale enzimelor.

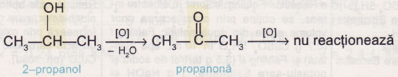
Reacţii de oxidare (reacţii specifice aldehidelor)

Aminteşte-ţi!

- Alcoolii primari se oxidează cu dicromat de potasiu şi acid sulfuric la aldehide, care apoi se transformă uşor în acizi carboxilici:

$$\underset{\text{etanol}}{CH_3{-}CH_2{-}OH} \xrightarrow[-\,H_2O]{[O]} [\underset{\text{etanal}}{CH_3{-}CH{=}O}] \xrightarrow{[O]} \underset{\text{acid etanoic}}{CH_3{-}COOH}$$

În condiţii similare, alcoolii secundari se oxidează la cetone:



$$\underset{\text{2-propanol}}{CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{CH}{-}CH_3} \xrightarrow[-\,H_2O]{[O]} \underset{\text{propanonă}}{CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_3} \xrightarrow{[O]} \text{nu reacţionează}$$

Aldehidele şi cetonele se pot diferenţia pe baza reactivităţii lor diferite faţă de agenţii oxidanţi:

- $K_2Cr_2O_7$ în mediu acid;
- O_2 (autooxidare);
- săruri ale unor metale grele (Ag, Cu) în mediu bazic.

Oxidarea aldehidelor cu reactiv Tollens

Aldehidele reacţionează cu reactivul Tollens (oxid de argint amoniacal) şi formează acizii carboxilici corespunzători. Argintul metalic se depune pe pereţii vasului de reacţie (oglinda de argint) (fig. 2.4).

$$\underset{\text{propanal}}{CH_3{-}CH_2{-}CH{=}O} \xrightarrow{+\ 2[Ag(NH_3)_2]OH} \underset{\text{acid propanoic}}{CH_3{-}CH_2{-}COOH} + 2Ag\downarrow + 4NH_3 + H_2O$$

Reţine!

- Aldehidele, spre deosebire de cetone, au caracter *reducător*.

Experimentează!

Autooxidarea benzaldehidei

Pe o sticlă de ceas toarnă câţiva mililitri de benzaldehidă. După câteva ore vei observa apariţia cristalelor albe de acid benzoic.

Fig. 2.4. Oglinda de argint.

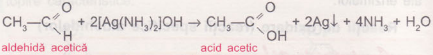
Experimentează!

	Reactivi şi ustensile	Mod de lucru	Concluzii
1. Prepararea reactivului Tollens	• 1 g $AgNO_3$ • 1 g NaOH • sol NH_3 • apă distilată • pahare Berzelius	• Dizolvă 1 g azotat de argint în 10 mL apă distilată şi, separat, 1 g hidroxid de sodiu în 10 mL apă. • Amestecă volume egale din cele două soluţii şi picură amoniac (25 %) până când oxidul de argint depus iniţial se dizolvă complet.	Reacţia este specifică aldehidelor, care formează un acid carboxilic şi argint (oglinda de argint).
1. Oxidarea aldehidei acetice cu reactiv Tollens	• 2 mL sol CH_3CHO • reactiv Tollens • două eprubete	• Introdu într-o eprubetă curată 2 mL soluţie diluată de aldehidă acetică şi picură apoi reactiv Tollens până la apariţia oglinzii de argint (eprubeta se poate încălzi uşor).	

Ecuaţiile reacţiilor chimice care au loc sunt următoarele:

$$2AgNO_3 + 2NaOH \rightarrow Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O$$

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow \underset{\text{reactiv Tollens}}{2[Ag(NH_3)_2]OH}$$



$$\underset{\text{aldehidă acetică}}{CH_3{-}CH{=}O} + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow \underset{\text{acid acetic}}{CH_3{-}COOH} + 2Ag\downarrow + 4NH_3 + H_2O$$

Oxidarea aldehidelor cu reactiv Fehling

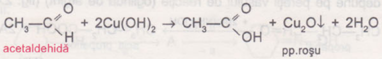
Aldehidele (cu excepţia celor aromatice) se oxidează, prin încălzire cu reactiv Fehling, la acizii carboxilici corespunzători.

Experimentează!

	Reactivi şi ustensile	Mod de lucru	Concluzii
1. Prepararea reactivului Fehling	• 0,7 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ • 3,5 g sare Seignette • 1 g NaOH • apă distilată • două pahare Berzelius	• Reactivul Fehling, colorat în albastru intens, se obţine prin amestecarea unor volume egale din două soluţii: *Fehling I* (0,7 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în 10 mL apă distilată) şi *Fehling II* (3,5 g tartrat de sodiu şi potasiu-sare Seignette, 1 g NaOH şi 10 mL apă distilată).	Reacţia este specifică aldehidelor, care formează prin oxidare un acid carboxilic şi Cu_2O (pp. roşu).
1. Oxidarea acetaldehidei cu reactiv Fehling	• 1 mL acetaldehidă • 2 mL reactiv Fehling • eprubetă • sursă de încălzire	• Introdu într-o eprubetă curată 2 mL reactiv Fehling şi 1 mL acetaldehidă. Încălzeşte apoi eprubeta până la apariţia precipitatului roşu caracteristic de oxid de cupru (I).	

Ecuaţiile reacţiilor chimice sunt următoarele:

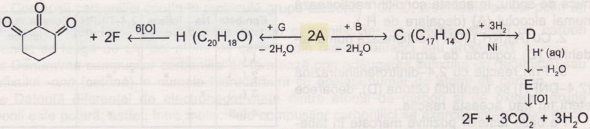
$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$



$$\underset{\text{acetaldehidă}}{CH_3{-}CH{=}O} + 2Cu(OH)_2 \rightarrow CH_3{-}COOH + \underset{\text{pp.roşu}}{Cu_2O\downarrow} + 2H_2O$$

Problemă rezolvată

Identifică şi denumeşte substanțele din schema următoare, ştiind că A, B şi G sunt compuşi carbonilici, iar F, un acid carboxilic:

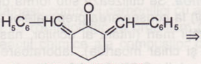


Calculează volumul soluției de $KMnO_4$ 0,1 *M* necesar oxidării a 0,1 moli de compus H.

Rezolvare:

(F) $C_{20}H_{18}O + 6[O] - C_6H_6O_3 = C_{14}H_{12}O_4 : 2 = C_7H_6O_2 \Rightarrow C_6H_5\text{—}COOH$ acid benzoic

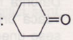
(H) $C_{20}H_{18}O \Rightarrow$



dibenzilidenciclohexanonă

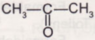
$\Rightarrow$ (A): C_6H_5CHO benzaldehidă

(G):



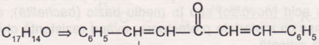
ciclohexanonă

(B) $C_{17}H_{14}O - 2C_6H_5CHO + 2H_2O = C_3H_6O \Rightarrow$



$CH_3\text{—}\underset{\overset{\|}{O}}{C}\text{—}CH_3$ acetonă

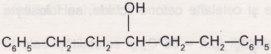
(C) $C_{17}H_{14}O \Rightarrow$



$C_6H_5\text{—}CH{=}CH\text{—}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{—}CH{=}CH\text{—}C_6H_5$

$+ 3H_2 \downarrow$ Ni

(D)



$C_6H_5\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}\overset{\overset{OH}{|}}{CH}\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}C_6H_5$

$H^+(aq) \downarrow - H_2O$

(E) $C_6H_5\text{—}CH_2\text{—}CH{=}CH\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}C_6H_5 \xrightarrow{+\,13[O]} 2C_6H_5COOH + 3CO_2 + 3H_2O$

$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5[O]$

2 moli $KMnO_4$ .... 5 moli [O]

x .... 0,6 moli [O] (pt. 0,1 moli H)

x = 0,24 moli $KMnO_4$;

1 L soluție .... 0,1 moli $KMnO_4$

y .... 0,24 moli $KMnO_4$

y = 2,4 L soluție 0,1*M* $KMnO_4$.

Probă practică

Identificarea unor compuşi organici cu oxigen

În patru eprubete se află: un alcool primar(A), un eter(B), o aldehidă(C) şi o cetonă(D). Compuşii sunt doi câte doi izomeri de funcțiune cu următoarele formule generale: $C_nH_{2n+2}O$ şi $C_nH_{2n}O$. Identifică substanțele, ştiind că raportul dintre conținutul de oxigen a două dintre ele este 1,034.

Rezolvare:

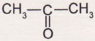
- $M_{C_nH_{2n+2}O} = 14n + 18$;

$M_{C_nH_{2n}O} = 14n + 16$;

$$\frac{16}{14n+16} \cdot \frac{14n+18}{16} = 1{,}034 \Rightarrow n = 3.$$

C_3H_8O: $CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_2OH$ şi $CH_3\text{—}O\text{—}CH_2CH_3$
(N.E = 0) 1–propanol (A) etil–metil–eter (B)

C_3H_6O: $CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH{=}O$ şi



$CH_3\text{—}\underset{\overset{\|}{O}}{C}\text{—}CH_3$

(N.E. = 1)

propanal (C) propanonă (D)

➤ Identificarea substanțelor din fiecare eprubetă.

1. Adaugă în fiecare eprubetă o bucată mică de sodiu; în aceste condiții reacționează numai alcoolul (A) (degajare de H_2).

2. Cu $[Ag(NH_3)_2]OH$ reacționează numai aldehida (C) (oglinda de argint).

3. Prin reacție cu 2,4–dinitrofenilhidrazina (2,4–DNPH) se identifică cetona (D), deoarece eterii nu dau această reacție.

Pe baza testelor pozitive marcate în tabelul următor precizează substanțele (A – D) din eprubetele 1–4 şi scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare.

Eprubeta	Na	Tollens	2,4–DNPH	Ecuația reacției chimice
1 (...)				–
2 (...)		×	×	
3 (...)	×			
4 (...)			×	

Utilizări

Fig. 2.5. Formolul se utilizează la conservarea preparatelor anatomice.

Formaldehida. Se utilizează sub formă de soluție apoasă de 35-40% (*formol*) la conservarea preparatelor anatomice (fig. 2.5). Datorită toxicității mari (iritant al ochilor, nasului şi gâtului, provoacă orbirea şi chiar moartea), laboratoarele de biologie folosesc uneori o soluție 2-5% fenol în etanol.

Formaldehida se foloseşte la obținerea oglinzilor (reacția Tollens).

Formaldehida formează răşini sintetice, prin tratare cu fenol, în mediu acid (*novolac*) sau în mediu bazic (*bachelită*); acestea se folosesc ca materiale protectoare, având rezistență chimică şi mecanică ridicată.

Acetona. Ca şi celelalte cetone lichide, se foloseşte ca solvent (fig. 2.6).

Datorită volatilității (*p.f.* = 56°C) şi solubilității sale în apă se foloseşte la uscarea vaselor de laborator.

Fig. 2.6. Acetona se foloseşte ca solvent.

Știai că...

➤ *în organismul bolnavilor de diabet se formează acetonă? Aceasta se elimină prin urină şi prin respirație şi se recunoaşte uşor datorită mirosului dulce caracteristic.*

Lectură

Esențe şi parfumuri

Unele aldehide cu aromă plăcută sunt utilizate în industria *esențelor: benzaldehida* (din migdale), *vanilina* (din vanilie), *cinamaldehida*, $C_6H_5—CH=CH—CH=O$ (din scorțişoară).

Câteva cetone ciclice sunt compuşi naturali cu mirosuri caracteristice; de exemplu, *camforul* (din arborele de camfor), *carvona* (din chimen).

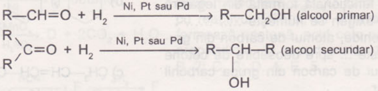
Parfumurile pe bază de *mosc natural* folosesc cetone ciclice de origine animală (*cibetona* şi *muscona*). În concentrații mari, acestea au mirosuri neplăcute, dar utilizate în cantități extrem de mici conferă parfumurilor persistență şi intensitate.

Concluzii

- Compuşii carbonilici conţin în moleculă grupa carbonil, $>C=O$; aldehidele au cel puţin un atom de hidrogen legat de atomul de carbon carbonilic, iar, în cetone, atomul de carbon carbonilic se leagă de alţi doi atomi de carbon (din radicali alifatici sau aromatici).
- Denumirea compuşilor carbonilici se formează prin adăugarea sufixului *-al* (*al*dehidă) sau a sufixului *-onă* (ceto*nă*) la numele hidrocarburii cu acelaşi număr de atomi de carbon.
- Datorită diferenţei de electronegativitate dintre atomii de carbon şi de oxigen, grupa carbonil este polară; astfel, între moleculele compuşilor carbonilici se exercită interacţiuni dipol-dipol.
- Termenii inferiori sunt solubili în apă.
- Compuşii carbonilici nu formează legături de hidrogen intermoleculare, deoarece nu conţin un atom de hidrogen legat de un atom cu electronegativitate mare (O, N, F).
- În natură se întâlnesc compuşi carbonilici cu arome specifice (de migdale, vanilie, chimen, scorţişoară ş.a.) sau cu rol fiziologic în organism (hormonii sexuali masculini şi feminini).
- Principalele reacţii chimice ale compuşilor carbonilici sunt:

➤ *Adiţia:*

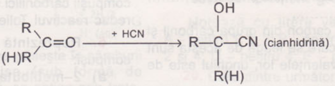
– hidrogenului:



$$R{-}CH{=}O + H_2 \xrightarrow{\text{Ni, Pt sau Pd}} R{-}CH_2OH \text{ (alcool primar)}$$

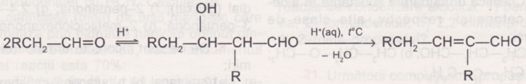
$$R_2C{=}O + H_2 \xrightarrow{\text{Ni, Pt sau Pd}} R{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}R \text{ (alcool secundar)}$$

– acidului cianhidric:



$$\underset{(H)R}{\overset{R}{}}\!\!>C{=}O \xrightarrow{+\text{ HCN}} R{-}\underset{\displaystyle R(H)}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}{-}CN \text{ (cianhidrină)}$$

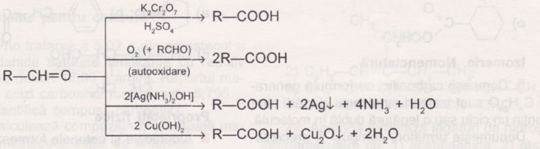
➤ *Condensarea aldolică şi crotonizarea:*



$$2RCH_2{-}CH{=}O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RCH_2{-}\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}{-}CHO \xrightarrow[-\ H_2O]{H^+(aq),\ t°C} RCH_2{-}CH{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{-}CHO$$

➤ *Policondensarea formaldehidei cu fenol ⇒ bachelită şi novolac.*

➤ *Oxidarea:*



$$R{-}CH{=}O \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} R{-}COOH$$

$$R{-}CH{=}O \xrightarrow[\text{(autooxidare)}]{O_2\ (+\ RCHO)} 2R{-}COOH$$

$$R{-}CH{=}O \xrightarrow{2[Ag(NH_3)_2OH]} R{-}COOH + 2Ag\downarrow + 4NH_3 + H_2O$$

$$R{-}CH{=}O \xrightarrow{2\ Cu(OH)_2} R{-}COOH + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$$

AUTOEVALUARE

Bifează în căsuțele următoare, dacă ai dobândit *competențele specifice* corespunzătoare:

☐ Să identifici grupa carbonil și să diferențiezi aldehidele de cetone.

☐ Să denumești compușii carbonilici, conform IUPAC, și să reprezinți formulele de structură ale acestora.

☐ Să explici proprietățile fizice ale compușilor carbonilici pe baza interacțiunilor dipol-dipol și a formării legăturilor de hidrogen cu moleculele de apă.

☐ Să definești reacția de condensare.

☐ Să efectuezi calcule chimice pe baza ecuațiilor reacțiilor chimice de adiție, condensare și oxidare.

☐ Să diferențiezi aldehidele de cetone, folosind reacția de oxidare.

☐ Să realizezi, practic, reacții ale compușilor carbonilici și să formulezi concluzii pe bază observațiilor experimentale.

Aplicațiile următoare te vor ajuta să-ți îmbunătățești performanțele:

APLICAȚII

Structură

1. Completează spațiile libere.

a) Grupa funcțională formată din legătură dublă carbon-oxigen se numește ....

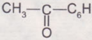
b) În aldehide, atomul de carbon din grupa carbonil este ... spre deosebire de cetone în care atomul de carbon din grupa carbonil este secundar.

c) Grupa carbonil conține o legătură .... și o legătură ....

d) Atomul de carbon din grupa carbonil și ceilalți trei atomi care se leagă de acesta sunt ...., iar între valențele lor, unghiul este de ....

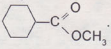
2. Clasifică următoarele substanțe în aldehide, cetone și, respectiv, alte clase de compuși:

a) $CH_3—CH_2—CHO$; b) $CH_3—CH_2—O—CH_3$;

c) 

$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—C_6H_5$;

d) $CH_3—CH=CH—CHO$;

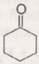
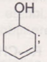
e) 

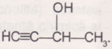
Izomerie. Nomenclatură

3. Compușii carbonilici cu formula generală $C_nH_{2n}O$ sunt izomeri cu alcoolii și eterii care conțin un ciclu sau o legătură dublă în moleculă.

Denumește următorii compuși și precizează în ce relație de izomerie se găsesc:

a) $CH_2=CH—O—CH_3$ și $CH_3—CH_2—CHO$;

b)  și ;

c) $CH_3—CH=CH—CHO$ și 

$HC\equiv C—\overset{\overset{OH}{|}}{C}H—CH_3$.

4. Reprezintă structurile și denumește compușii carbonilici cu formula C_5H_8O, care nu reduc reactivul Tollens.

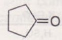
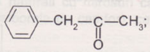
5. Reprezintă structurile următorilor compuși:

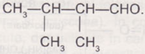
a) 2–metilbutanal; b) 3–etilpentanal; c) 4–hexenal; d) γ–bromobutiraldehidă; e) etandial (glioxal); f) 2–pentanonă; g) 2,4–dimetil–3–pentanonă; h) 2–metilciclohexanonă.

6. De ce sunt incorecte următoarele denumiri:

a) 2–butanal; b) 1–butanonă; c) 5–hexanonă?

7. Denumește următorii compuși:

a) ; b) ;

c) 

$CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H—\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H—CHO$.

Proprietăți fizice

8. Aldehidele și cetonele formează legături de hidrogen cu: a) alți compuși carbonilici; b) apa; c) alcoolii.

9. Aranjează pentanalul, 1–pentanolul şi *n*–hexanul în ordinea creşterii punctelor de fierbere.

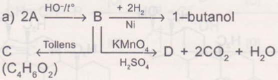
10. Alcoolii au solubilitate mai mare în apă decât aldehidele cu masă moleculară asemănătoare. De ce ?

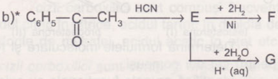
Proprietăţi chimice

11. Scrie ecuaţiile reacţiilor chimice care pot avea loc între propanal, respectiv, butanonă şi: H_2/Ni, HCN, $KMnO_4/H_2SO_4$, $[Ag(NH_3)_2]OH$.

12. Identifică formulele structurale ale compuşilor cu formula moleculară C_5H_6O, care reacţionează cu reactivul Tollens, iar prin adiţie de hidrogen se transformă în produşi cu formula moleculară $C_5H_{12}O$.

13. Scrie ecuaţiile şi denumeşte compuşii implicaţi în următoarele reacţii chimice:





14.* Mandelonitrilul se găseşte în sâmburii de piersici şi de caise (sub formă de amigdalină). Prin sinteză, se obţine prin tratarea benzaldehidei cu HCN. Calculează:

a) cantitatea (moli) de acid mandelic care se formează prin hidroliza nitrilului obţinut dintr-un mol de benzaldehidă, dacă randamentul fiecărei reacţii este 70%;

b) volumul de H_2 (c.n.) consumat la reducerea catalitică a aceleiaşi cantităţi de mandelonitril.

Probleme pentru concurs

15. Prin tratarea a 5,02 g din amestecul a două aldehide saturate omoloage cu reactiv Tollens se depun 12,96 g argint. Raportul maselor de acizi carboxilici formaţi este 5,795.

a) Identifică compuşii carbonilici.

b) Calculează compoziţia procentuală masică a amestecului iniţial de aldehide.

16. Prin hidrogenare catalitică, aldolul format prin reacţia acetaldehidei cu acetofenona se transformă în:

A. 1–fenil–1–butanol;
B. 1–fenil–2,4–butandiol;
C. 1–fenil–1,3–butandiol;
D. 4–fenil–2,4–butandiol;
E. nici un răspuns corect.

17. O aldehidă saturată A formează prin condensare aldolică cu ea însăşi compusul B. Ştiind că 1,16 g din compusul B în reacţie cu reactivul Tollens formează 2,16 g argint, atunci substanţa este: A. formaldehida; B. acetaldehida; C. propanalul; D. butanalul; E. pentanalul.
(UMF, 2000)

18. Prin reacţia de condensare dimoleculară a glioxalului cu butanona se obţin teoretic: A. 2; B. 3; C. 4; D. 5; E. 6 compuşi crotonici (fără stereoizomeri).
Olimpiada Naţională, Galaţi, 2000

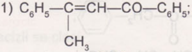
19. Care este numărul de compuşi cu formula moleculară $C_9H_{14}O$ care precipită argint cu reactivul Tollens, iar prin oxidare energică formează acetonă, acid ceto-propionic şi acid propandioic, în raport molar 1:1:1 ? : A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.
(UMF, 2000)

Teste complement grupat

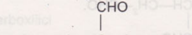
Notează cu litere variantele corecte: A – pentru 1, 2, 3; B – pentru 1 şi 3; C – pentru 2 şi 4; D – pentru 4; E – pentru 1, 2, 3, 4.

20. Care dintre următorii compuşi carbonilici nu poate fi componentă metilenică într-o reacţie de condensare aldolică: 1) benzaldehida; 2) formaldehida; 3) 2,2–dimetilpropanalul; 4) 2–metil–propanalul?
(UMF, 2000)

21. Următorii compuşi sunt produşi de condensare crotonică:



1) $C_6H_5\text{—}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}\text{=}CH\text{—}CO\text{—}C_6H_5$;



2) $C_6H_5\text{—}CH\text{=}\overset{\overset{CHO}{|}}{C}\text{—}CH_2\text{—}CH_3$;

3) $CH_3\text{—}CH\text{=}CH\text{—}CO\text{—}CH\text{=}CH\text{—}CH_3$;

4) $CH_3\text{—}CH\text{=}CH\text{—}CH\text{=}CH\text{—}CHO$.

22. Acetona formează legături de hidrogen intermoleculare cu: 1) acetaldehida; 2) etanolul; 3) eterul etilic; 4) apa.

TEST DE EVALUARE

Timp de lucru: 50 minute

I. Alege cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmaţii:

1. Alcoolul vinilic şi acetaldehida sunt izomeri de ... (*poziţie/funcţiune*).

2. Propanalul şi propanona sunt izomeri de ... (*catenă/poziţie*).

3. Etanalul are solubilitate mai ... în apă decât butanalul (*mare/mică*).

4. Atât etanalul cât şi etanolul se pot oxida cu .... ($[Ag(NH_3)_2]OH$ / $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$)

1 p

II. Înscrie în spaţiul liber din stânga numerelor de ordine din coloana A, literele care corespund izomerilor din coloana B.

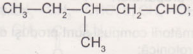
A	B
... 1. pentanal	a. metil-vinil-eter
... 2. propanal	b. acid acrilic
... 3. butanonă	c. 3–buten-1-ol
... 4. 3–butenal	d. 2-butenal
... 5. propandial	e. pentanonă
	f. dietileter

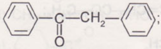
1,25 p

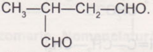
III. Punctul de fierbere al butanalului este 76°C, iar al 1–butanolului 118°C. Solubilitatea în apă este 7,0 g/100 mL apă pentru butanal şi 7,9 g/100 mL apă pentru 1-butanol. De ce punctele de fierbere ale celor doi compuşi sunt diferite, iar solubilităţile în apă sunt foarte apropiate?

1 p

IV. 1. Denumeşte următoarele substanţe:

a)

$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CHO$;

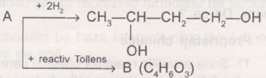
b)

;

c)

$CH_3—\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CHO$.

2. Reprezintă structurile următorilor compuşi: a) butirofenonă; b) 4–hexen–2–onă; c) hexandial; d) 2–ciclohexenonă.

1,75 p

V. Se dă schema de reacţie:

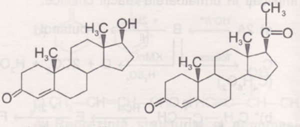


1. Identifică şi denumeşte compuşii din schemă.

2. Calculează masa de argint depus în reacţia Tollens pentru 0,5 moli A, dacă randamentul procesului este 90%.

1,25 p

VI. Testosterona (I) şi progesterona (II) sunt hormonii sexuali masculin (I) şi feminin (II).



testosterona (I) progesterona (II)

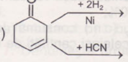
1. Determină formulele moleculare şi N.E. pentru cei doi compuşi.

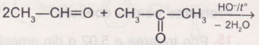
2. Identifică grupele funcţionale cu oxigen.

3. Câţi moli de hidrogen adiţionează un mol din fiecare compus ?

1,25 p

VII. Completează ecuaţiile următoarelor reacţii chimice:

a)


b)

$2CH_3—CH{=}O + CH_3—\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}—CH_3 \xrightarrow[-\ 2H_2O]{HO^-/t^\circ}$

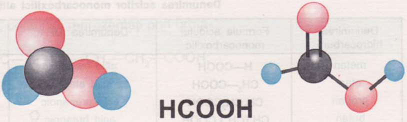
componentă carbonilică componentă metilenică

1,5 p

1 p din oficiu

2.2.

Acizi carboxilici

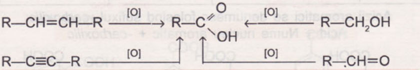


NOȚIUNI FUNDAMENTALE

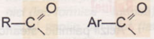
- grupă carboxil
- caracter acid
- esterificare/esteri
- deshidratare/anhidride acide
- cloruri acide
- amide

Amintește-ți

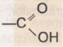
- Prin oxidarea energică a hidrocarburilor, a alcoolilor sau a aldehidelor se obțin acizi carboxilici:



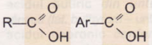
Acizii carboxilici sunt compuşi frecvent întâlniți în natură: acidul citric în citrice, acidul tartric în drojdia de vin, acidul salicilic în florile de muşețel, acidul acetic în oțet etc.



grupe acil



grupa carboxil



acizi carboxilici

Acizii carboxilici sunt compuşi organici care conțin în moleculă una sau mai multe grupe carboxil (—COOH).

Formula generală a acizilor carboxilici este R—COOH unde R este un radical alifatic sau aromatic.

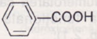
Clasificare

1. *După natura radicalului de care se leagă grupa carboxil*, acizii sunt (tab. 2.4):

- saturați
- nesaturați
- aromatici

$CH_3—COOH$ acid acetic

$H_2C=CH—COOH$ acid acrilic



acid benzoic

2. *După numărul grupelor carboxil din moleculă*, acizii se clasifică în:

- monocarboxilici
- dicarboxilici
- policarboxilici

Nomenclatură

Acizii monocarboxilici alifatici se denumesc (conform IUPAC) prin adăugarea sufixului *-oic* la numele hidrocarburii cu acelaşi număr de atomi de carbon (v. tab. 2.4).

Acid + Nume hidrocarbură + *-oic*

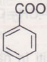
Tabelul 2.4

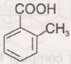
Denumirea acizilor monocarboxilici alifatici

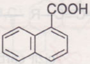
Denumirea hidrocarburii	Formula acidului monocarboxilic	Denumirea IUPAC	Denumirea uzuală	Clasificare
metan	$H-COOH$	acid metanoic	acid formic	Acizi saturați
etan	CH_3-COOH	acid etanoic	acid acetic	
propan	CH_3CH_2COOH	acid propanoic	acid propionic	
butan	$CH_3(CH_2)_2COOH$	acid butanoic	acid butiric	
pentan	$CH_3(CH_2)_3COOH$	acid pentanoic	acid valerianic	
hexan	$CH_3(CH_2)_4COOH$	acid hexanoic	acid capronic	
⋮	⋮	⋮	⋮	
hexadecan	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	acid hexadecanoic	acid palmitic	
octadecan	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	acid octadecanoic	acid stearic	
propenă	$H_2C=CHCOOH$	acid propenoic	acid acrilic	Acizi nesaturați
cis–9–octadecenă	$\begin{array}{l}\overset{9}{C}H(CH_2)_7\overset{1}{C}OOH\\ \Vert\\ CH(CH_2)_7CH_3\end{array}$	acid *cis*-9-octadecenoic	acid oleic	

Acizii aromatici se denumesc folosind sufixul *-carboxilic:*

Acid + Nume nucleu aromatic + *-carboxilic*


acid benzencarboxilic
acid benzoic


acid 2–metilbenzencarboxilic
acid *o*–toluic

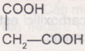

acid 1–naftalencarboxilic
acid α–naftoic

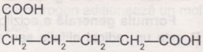
Reține!

- Acizii palmitic, stearic și oleic fac parte din categoria *acizilor grași*, constituenți de bază ai grăsimilor.

Acizii dicarboxilici se denumesc prin adăugarea sufixului *-dioic* la numele hidrocarburii corespunzătoare:

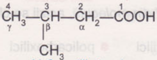
$\begin{array}{c}COOH\\ |\\ COOH\end{array}$
acid etandioic
acid oxalic

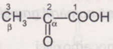

$\begin{array}{l}COOH\\ |\\ CH_2-COOH\end{array}$
acid propandioic
acid malonic

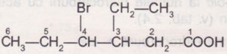

$\begin{array}{l}COOH\\ |\\ CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH\end{array}$
acid hexandioic
acid adipic

FACULTATIV

Numerotarea catenei acizilor carboxilici se face astfel încât grupa funcțională prioritară să primească indicele minim (v. tab. 2.1):

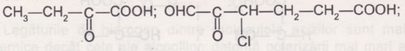

$\underset{\gamma}{\overset{4}{C}H_3}-\underset{\substack{|\,\beta\\ CH_3}}{\overset{3}{C}H}-\underset{\alpha}{\overset{2}{C}H_2}-\overset{1}{C}OOH$
acid 3–metilbutanoic
acid β–metilbutanoic
acid izovalerianic


$\underset{\beta}{\overset{3}{C}H_3}-\underset{\substack{\Vert\\ O}}{\overset{2}{C}_{\alpha}}-\overset{1}{C}OOH$
acid 2–oxopropanoic
acid α–cetopropanoic
acid piruvic

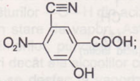

$\overset{6}{C}H_3-\overset{5}{C}H_2-\overset{\substack{Br\\ |\,4}}{C}H-\overset{\substack{CH_2-CH_3\\ |\,3}}{C}H-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}OOH$ acid 4–bromo–3–etilhexanoic

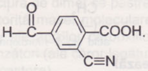
Exersează!

Denumeşte, conform IUPAC, compuşii reprezentaţi prin următoarele formule structurale:



$CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COOH$; $OHC-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-COOH$;





Izomerie

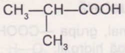
Acizii carboxilici prezintă următoarele tipuri de izomerie:

- de *catenă*:

$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$

acid butanoic

acid butiric

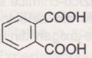


$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH$

acid 2–metilpropanoic

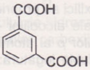
acid izobutiric

- de *poziție*:



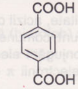
acid 1,2–benzendicarboxilic

acid ftalic



acid 1,3–benzendicarboxilic

acid izoftalic



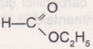
acid 1,4–benzendicarboxilic

acid tereftalic

- de *funcțiune*; de exemplu, formulei moleculare $C_3H_6O_2$ îi corespund izomerii stabili cu următoarele formule structurale:

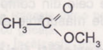
CH_3CH_2COOH

acid propionic



$H-C\overset{\nearrow O}{\underset{\searrow OC_2H_5}{}}$

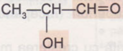
formiat de etil



$CH_3-C\overset{\nearrow O}{\underset{\searrow OCH_3}{}}$

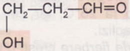
acetat de metil

(esteri)



$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH=O$

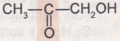
2–hidroxipropanal



$\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-CH_2-CH=O$

3–hidroxipropanal

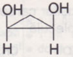
(hidroxialdehide)



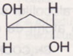
$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2OH$

hidroxipropanonă

(hidroxicetonă)



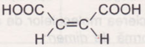
cis–1,2–ciclopropandiol



trans–1,2–cicloprapandiol

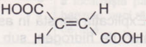
(dioli ciclici)

- *geometrică*:



acid *cis*–butendioic

acid maleic



acid *trans*–butendioic

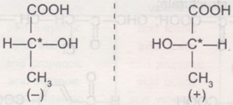
acid fumaric

Știai că...

- denumirea de acid provine din limba latină (*acidus* – acru), prin analogie cu gustul acru al acidului acetic, cunoscut încă din antichitate?
- denumirile uzuale ale acizilor sugerează originea sau unele proprietăți ale acestora? De exemplu:
  - acidul formic *produs de furnici (lat. formica – furnică)*;
  - acidul acetic *din oțet (lat. acetum* – oțet);
  - acidul propionic, *primul acid care are anumite proprietăți asemănătoare cu ale acizilor grași (gr. pro – primul* și *prion – grăsime)*;
  - acidul butiric *din untul rânced (lat. buthyrum* – unt);
  - acidul capronic *conferă mirosul caracteristic laptelui de capră (lat. capra – capră)*.

EXTINDERE

- *optică*:



acid (±)-2-hidroxipropanoic (acid lactic)

Exersează!

Pentru acidul butanoic reprezintă şi denumeşte câte un izomer de funcţiune din fiecare clasă.

Structură

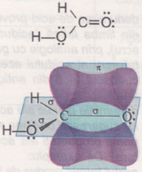
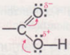


Fig. 2.7. Legăturile chimice din acidul formic (model).

Formal, grupa —COOH este alcătuită dintr-o grupă carbonil şi o grupă hidroxil.

Atomul de carbon este legat de unul dintre atomii de oxigen printr-o legătură dublă (σ şi π), iar de celălalt printr-o legătură σ (fig. 2.7).

În realitate, acizii carboxilici au proprietăţi fizico-chimice specifice (nu sunt comune cu ale alcoolilor sau cu ale aldehidelor), datorită conjugării electronilor *p* ai atomului de oxigen din grupa —OH cu electronii π din dubla legătură:



Astfel are loc o modificare a lungimii legăturilor C=O şi C—O, faţă de cele din compuşii carbonilici şi, respectiv, alcooli, confirmată de măsurările experimentale.

Proprietăţi fizice

- *Stare de agregare*. Acizii monocarboxilici saturaţi inferiori sunt lichizi la 25°C, iar cei superiori (începând cu $C_{10}H_{20}O_2$) sunt solizi.
- *Punctele de fierbere* cresc o dată cu creşterea masei moleculare (tab. 2.5).

Tabelul 2.5

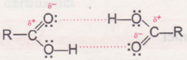
Punctele de fierbere şi solubilitatea unor acizi organici

Acid	*p.f.* (°C)	Solubilitate (g/100 g H_2O, la 25°C)
metanoic	101	∞
etanoic	118	∞
propanoic	141	∞
butanoic	164	∞
pentanoic	186	4,97
hexanoic	205	0,96
octanoic	240	0,068
decanoic	270	0,015
benzoic	250	0,34

Acizii monocarboxilici au puncte de fierbere mai mari decât ale alcoolilor sau ale compuşilor carbonilici cu acelaşi număr de atomi de carbon în moleculă:

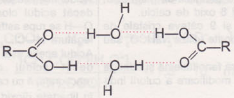
	CH_3COOH	CH_3CH_2OH	$CH_3—CHO$
p.f.	+ 118°C	+ 78°C	+ 21°C
interacţiuni intermoleculare	legături de hidrogen		dipol-dipol

Explicaţia constă în asocierea moleculelor de acizi, prin legături de hidrogen, sub formă de *dimeri:*



Legăturile de hidrogen dintre moleculele acizilor sunt mai puternice decât cele ale alcoolilor, datorită polarizării mai mari a legăturilor —O—H din acizi. Structura de dimer se păstrează parţial şi în stare de vapori. Astfel, datorită masei moleculare mai mari a dimerilor, punctele de fierbere ale acizilor carboxilici sunt mai mari decât ale alcoolilor corespunzători (ale căror legături de hidrogen se desfac la vaporizarea acestora).

● *Solubilitatea în apă* a acizilor carboxilici inferiori (v. tab. 2.5) se explică prin formarea legăturilor de hidrogen între moleculele de apă şi grupele carboxil ale acizilor:



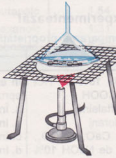


Fig. 2.8. Sublimarea acidului benzoic.

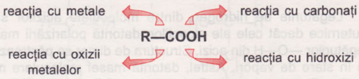
Cu creşterea radicalului de hidrocarbură (hidrofob) scade însă solubilitatea în apă a acizilor carboxilici.

Experimentează!

	Reactivi şi ustensile	Mod de lucru	Concluzii
1. Solidificarea şi topirea acidului acetic	● acid acetic glacial ● eprubetă ● pipetă ● baie de apă	● Introdu aproximativ 5 mL acid acetic glacial într-o eprubetă. ● Răceşte într-o baie de apă cu gheaţă. ● Încălzeşte apoi eprubeta într-o baie de apă.	Acidul acetic la temperatura de 16,6°C se solidifică sub formă de cristale aciculare.
2. Sublimarea acidului benzoic	● 1 g acid benzoic ● sticlă de ceas ● pâlnie ● hârtie de filtru	● Pe o sticlă de ceas pune acid benzoic (fig. 2.8). Acoperă cu o hârtie de filtru perforată şi deasupra aşază o pâlnie de sticlă. ● Încălzeşte uşor sticla de ceas.	Acidul benzoic are proprietatea de a sublima (trece din stare solidă direct în stare de vapori).
3. Verificarea solubilităţii în apă a acidului acetic şi a acidului benzoic	● 1 g acid benzoic ● 1 mL acid acetic ● două pahare Berzelius ● pipetă ● baie de apă ● apă distilată	● Introdu în cele două pahare Berzelius câte 20 mL apă distilată. ● Adaugă acid benzoic într-un pahar, iar în celălalt acid acetic. ● Încălzeşte paharul cu acid benzoic, apoi răceşte-l sub jet de apă.	Acidul acetic este miscibil cu apa. Acidul benzoic este puţin solubil în apă rece; solubilitatea lui creşte o dată cu creşterea temperaturii. La răcire, acidul benzoic cristalizează şi se poate separa prin filtrare. Metoda se utilizează pentru purificare.

Proprietăți chimice

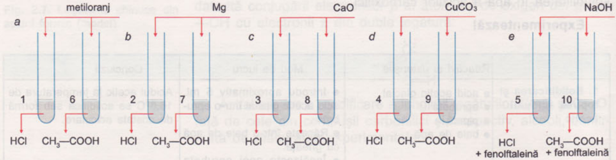
I. Reacții comune cu ale acizilor anorganici


reacția cu metale
R—COOH
reacția cu carbonați
reacția cu oxizii metalelor
reacția cu hidroxizi

Experimentează!

Compararea proprietăților chimice ale CH_3COOH cu cele ale HCl

Reactivi și ustensile	Mod de lucru	Concluzii
- soluții 10% de HCl și CH_3COOH - fenolftaleină - metiloranj - Mg, CaO, $CuCO_3$, soluție de NaOH 10% - eprubete	În eprubetele 1, 2, 3, 4, 5 sunt soluții de HCl, iar în eprubetele 6, 7, 8, 9, 10 sunt soluții de CH_3—COOH. a. În eprubetele 1 și 6 picură metiloranj. b. Introdu în eprubetele 2 și 7 panglică de magneziu. c. Introdu în eprubetele 3 și 8 oxid de calciu. d. Introdu în eprubetele 4 și 9 câteva cristale de $CuCO_3$. (În locul $CuCO_3$ se poate utiliza $NaHCO_3$ sau orice alt carbonat.) e. În eprubetele 5 și 10 picură fenolftaleină și adaugă NaOH până când observi o modificare a culorii indicatorului.	În toate experimentele, acidul acetic se comportă asemănător acidului clorhidric (tab. 2.6). Acidul acetic este un acid mai slab decât acidul clorhidric; legătura O—H se rupe astfel mai greu decât legătura H—Cl. Acidul acetic este un acid mai tare decât acidul carbonic, deci reacționează cu carbonații, punând în libertate dioxid de carbon.


a
metiloranj
1
6
HCl
CH₃—COOH
b
Mg
2
7
HCl
CH₃—COOH
c
CaO
3
8
HCl
CH₃—COOH
d
CuCO₃
4
9
HCl
CH₃—COOH
e
NaOH
5
10
HCl + fenolftaleină
CH₃—COOH + fenolftaleină

Tabelul 2.6

Reactiv	Reacția cu HCl	Reacția cu CH_3—COOH
Mg	$2HCl + Mg \rightarrow MgCl_2 + H_2$	$2CH_3COOH + Mg \rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2$ acetat de magneziu
CaO	$2HCl + CaO \rightarrow CaCl_2 + H_2O$	$2CH_3COOH + CaO \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2O$ acetat de calciu
$CuCO_3$	$2HCl + CuCO_3 \rightarrow CuCl_2 + CO_2 + H_2O$	$2CH_3COOH + CuCO_3 \rightarrow (CH_3COO)_2Cu + CO_2 + H_2O$ acetat de cupru
NaOH	$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$	$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$ acetat de sodiu

Exersează!

Scrie ecuațiile reacțiilor dintre acidul propanoic și Zn, Na_2O, $(NH_4)_2S$, respectiv, $Ba(OH)_2$.

Tăria acizilor carboxilici

Amintește-ți!

- Acizii sunt substanțe care în soluție apoasă ionizează și pun în libertate protoni (H^+,aq).
- *p*H-ul unei soluții de acid se calculează cu formula:

$$pH = -\lg[H_3O^+].$$

- Acizii mai tari pun în libertate acizii mai slabi, din sărurile lor.
- Constanta de aciditate, K_a, este o expresie a tăriei acidului; cu cât K_a este mai mare cu atât acidul ionizează mai puternic, este un acid mai tare, deci, în soluție, concentrația ionilor H_3O^+ va fi mai mare.

Acidul acetic este un acid slab, care ionizează parțial, conform ecuației:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}\ \text{mol/L}.$$

Cu cât radicalul hidrocarbonat este mai mare cu atât caracterul acid este mai slab (tab. 2.7).

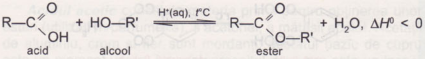
Exersează!

Scrie ecuațiile reacțiilor dintre acidul formic și etoxid de sodiu, fenoxid de sodiu și, respectiv, butirat de sodiu.

II. Reacții specifice acizilor carboxilici

Reacția de esterificare

Reacția dintre un acid carboxilic și un alcool conduce la un *ester* organic:



$$R{-}C(=O){-}OH + HO{-}R' \underset{}{\overset{H^+(aq),\ t°C}{\rightleftharpoons}} R{-}C(=O){-}O{-}R' + H_2O,\ \Delta H^0 < 0$$

acid alcool ester

Esterificarea este o reacție reversibilă; reacția inversă se numește hidroliză.

Experimentează!

Obținerea acetatului de etil

Reactivi și ustensile	Mod de lucru	Concluzii
• 2 mL CH_3COOH • 2 mL $C_2H_5{-}OH$ • 1 mL H_2SO_4 concentrat • eprubetă • sursă de încălzire	• Introdu într-o eprubetă soluțiile de acid acetic, etanol și acid sulfuric concentrat. • Agită eprubeta și încălzește treptat în flacără.	Mirosul plăcut al vaporilor se datorează formării unui ester – acetatul de etil.

Tabelul 2.7

Constante de aciditate ale unor acizi

Acid	$K_a \cdot 10^5$ (mol·L^{-1})
metanoic	17,72
etanoic	1,8
propanoic	1,33
butanoic	1,54
hexanoic	1,31
benzoic	6,46

Explică!

- Ce fel de proces este reacția de esterificare din punct de vedere termic?
- Cum se poate influența deplasarea echilibrului chimic în sensul formării unei cantități mai mari de ester?

Amintește-ți!

- Reacțiile chimice reversibile sunt caracterizate de constanta de echilibru, care în cazul reacției de esterificare este:

$$K_c = \frac{[RCOOR'][H_2O]}{[RCOOH][R'OH]}.$$

Problemă rezolvată

Într-un pahar Berzelius se amestecă 5 mL etanol 92% (ρ_1 = 0,8 g/cm³) cu 8 mL acid acetic 96% (ρ_2 = 1,04 g/cm³). Peste acest amestec se adaugă 2 mL soluție de H_2SO_4 98% (ρ_3 = 1,841 g/cm³).

Calculează cantitățile (în moli) de acid acetic, etanol și acetat de etil la echilibru, știind că valoarea constantei de echilibru în funcție de concentrație este 4.

Rezolvare:

➤ Cantitățile de acid acetic, etanol și apă introduse în sistem:

$$m_{C_2H_5OH} = \frac{\rho_1 \cdot V_{s_1} \cdot c_1}{100} = \frac{0{,}8 \cdot 5 \cdot 92}{100} = 3{,}68\ g;$$

$n_{C_2H_5OH}$ = 0,08 moli;

$$m_{CH_3COOH} = \frac{1{,}04 \cdot 8 \cdot 96}{100} = 7{,}987\ g;$$

n_{CH_3COOH} = 0,133 moli;

$$m_{H_2O} = m_{H_2O\ sol\ 1} + m_{H_2O\ sol\ 2} + m_{H_2O\ sol\ 3} =$$

$$= \frac{0{,}8 \cdot 5 \cdot 8}{100} + \frac{1{,}04 \cdot 8 \cdot 4}{100} + \frac{1{,}841 \cdot 2 \cdot 2}{100} =$$

= 0,726 g;

n_{H_2O} = 0,04 moli.

➤ Ecuația reacției chimice și cantitățile transformate sunt:

	CH_3COOH +	C_2H_5OH ⇌	$CH_3COOC_2H_5$ +	H_2O
Inițial	0,133 moli	0,08 moli	0	0,04 moli
Echilibru	(0,133 – *x*) moli	(0,08 – *x*) moli	*x* moli	(0,04 + *x*) moli

➤ Cantitățile de substanțe la echilibru:

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5]\cdot[H_2O]}{[CH_3COOH]\cdot[C_2H_5OH]} = 4 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\dfrac{x}{15\cdot10^{-3}} \cdot \dfrac{0{,}04 + x}{15\cdot10^{-3}}}{\dfrac{0{,}133 - x}{15\cdot10^{-3}} \cdot \dfrac{0{,}08 - x}{15\cdot10^{-3}}} = 4.$$

Rădăcinile ecuației de ordinul II:

$3x^2 - 0{,}892x + 0{,}0425 = 0$

sunt $x_1 = 0{,}2377$ și $x_2 = 0{,}0596$.

Deoarece $x_1 > 0{,}08$, numai soluția x_2 are sens.

La echilibru:

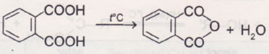
n_{CH_3COOH} = 0,0734 moli; $n_{C_2H_5OH}$ = 0,0204 moli; n_{H_2O} = 0,0996 moli; $n_{CH_3COOC_2H_5}$ = 0,0596 moli.

Observație: În sistem se mai găsește H_2SO_4.

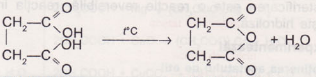
EXTINDERE

Reacția de deshidratare

Unii acizi dicarboxilici, prin încălzire, se deshidratează intramolecular, formând anhidridele acide respective.

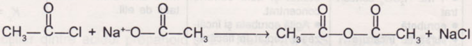


acid ftalic anhidridă ftalică



acid butandioic
acid succinic
anhidridă succinică

Metoda cea mai utilizată de obținere a anhidridelor acide constă în tratarea clorurilor acide cu sarea de sodiu a acidului carboxilic.

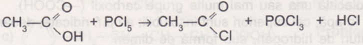


$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + Na^{+}{}^{-}O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + NaCl$$

clorură de acetil acetat de sodiu anhidridă etanoică
anhidridă acetică

Reacția cu pentaclorura de fosfor (PCl_5)

Din reacție rezultă *cloruri acide*:



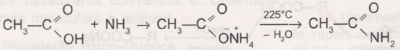
$$CH_3-C(=O)-OH + PCl_5 \rightarrow CH_3-C(=O)-Cl + POCl_3 + HCl$$

acid etanoic — clorură de etanoil — oxiclorură de fosfor

acid acetic — clorură de acetil

Reacțiile cu amoniacul și aminele primare sau secundare

Acizii carboxilici reacționează cu amoniacul, în două etape, și formează *amide*:

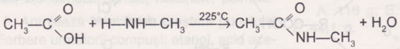


$$CH_3-C(=O)-OH + NH_3 \rightarrow CH_3-C(=O)-O^{-}NH_4^{+} \xrightarrow[-H_2O]{225°C} CH_3-C(=O)-NH_2$$

acid etanoic — etanoat de amoniu — etanamidă

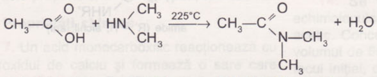
acid acetic — acetat de amoniu — acetamidă

Reacția cu aminele primare și secundare are loc în mod asemănător:



$$CH_3-C(=O)-OH + H-NH-CH_3 \xrightarrow{225°C} CH_3-C(=O)-NH-CH_3 + H_2O$$

acid etanoic — metilamină — N–metiletanamidă



$$CH_3-C(=O)-OH + HN(CH_3)_2 \xrightarrow{225°C} CH_3-C(=O)-N(CH_3)-CH_3 + H_2O$$

acid etanoic — dimetilamină — N,N–dimetiletanamidă

Utilizări

Acidul formic a fost obținut în secolul al XVII-lea, din furnicile roșii (fig. 2.9), prin distilare cu apă. Se utilizează în tăbăcărie pentru decalcifierea pieilor și în industria textilă ca mordant (fixator de culoare).

Acidul acetic constituie materia primă pentru obținerea unor esteri (utilizați în parfumerie), a acetonei, a mătăsii acetat. Acetații de aluminiu, crom și fier sunt mordanți; acetatul bazic de cupru este un pigment verde, iar acetoarsenitul de cupru este un insecticid puternic (*verde de Paris*).

În industria alimentară, acidul acetic se folosește, sub formă de soluție apoasă diluată (*oțet*), la conservarea legumelor.

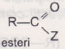
Acidul propionic se utilizează la obținerea unor mase plastice pe bază de acetopropionat de celuloză. Sărurile de calciu și de sodiu sunt folosite ca inhibitori ai formării mucegaiurilor și bacteriilor în brânzeturi și făinoase (fig. 2.10) (are acțiune fungicidă).

Acidul benzoic, izolat pentru prima dată din smirnă (benzoe), se utilizează, împreună cu benzoatul de sodiu, la conservarea alimentelor și în farmacie.

Acidul citric se folosește ca aditiv pentru băuturile răcoritoare.

Reține!

- Esterii, anhidridele acide, clorurile acide și amidele sunt derivați funcționali ai acizilor carboxilici, în care grupa —OH este înlocuită cu grupa Z:



$$R-C(=O)-Z$$

Z: OR – esteri
OCOR – anhidride
Cl – cloruri acide
NH_2, NHR, NR_2 – amide

Exersează!

- Scrie ecuațiile reacțiilor acidului benzoic cu CH_3OH, PCl_5 și cu NH_3. Denumește, în fiecare caz, produșii de reacție.

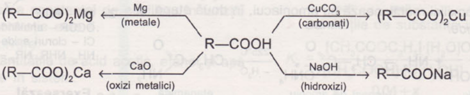
Fig. 2.9. Furnicile roșii produc acid formic (hârtia de turnesol se înroșește).

Fig. 2.10. Absența acidului propionic din produsele făinoase duce la formarea mucegaiului.

Concluzii

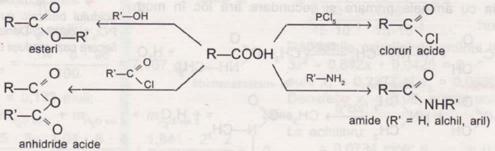
- Acizii carboxilici conțin în moleculă una sau mai multe grupe carboxil (—COOH).
- Termenii inferiori sunt solubili în apă, cei superiori sunt insolubili; au *p.f.* ridicate, deoarece moleculele sunt asociate prin legături de hidrogen, sub formă de dimeri.
- Sunt acizi mai slabi decât acizii anorganici uzuali (HCl, H_2SO_4, HNO_3).
- Principalele proprietăți chimice ale acizilor carboxilici sunt:

➤ *Reacții comune cu ale acizilor minerali:*



(R—COO)2Mg
Mg
(metale)
CuCO3
(carbonați)
(R—COO)2Cu
R—COOH
(R—COO)2Ca
CaO
(oxizi metalici)
NaOH
(hidroxizi)
R—COONa

➤ *Reacții specifice:*



R—C(=O)—O—R'
R'—OH
esteri
PCl5
R—C(=O)Cl
cloruri acide
R—COOH
R'—C(=O)Cl
R'—NH2
R—C(=O)NHR'
amide (R' = H, alchil, aril)
anhidride acide

AUTOEVALUARE

Bifează în căsuțele următoare, dacă ai dobândit *competențele specifice* corespunzătoare:

☐ Să denumești acizii carboxilici conform nomenclaturii IUPAC.

☐ Să explici proprietățile fizice ale acizilor carboxilici pe baza structurii lor moleculare.

☐ Să prelucrezi informațiile și să tragi concluziile corespunzătoare după efectuarea experimentelor, pe baza observațiilor proprii.

☐ Să modelezi ecuațiile reacțiilor chimice pe care le dau acizii carboxilici.

☐ Să enumeri importanța și utilizările acizilor carboxilici.

Aplicațiile următoare te vor ajuta să-ți îmbunătățești performanțele:

APLICAȚII

Structură. Nomeclatură. Izomerie

1. A. Scrie formulele structurale ale acizilor cu formula moleculară:

a) $C_6H_{12}O_2$;

b) $C_5H_6O_4$;

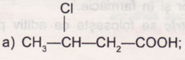
c) $C_4H_6O_2$;

d) $C_8H_8O_2$.

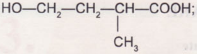
B. Denumește, conform IUPAC, izomerii corespunzători.

2. La arderea a 2,04 g dintr-un acid monocarboxilic saturat se formează 1,64 L CO_2, măsurat la 27°C și 1,5 atm. Determină formula moleculară a acidului și formulele structurale posibile.

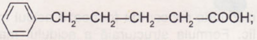
3. Denumește, conform IUPAC, următorii compuși:

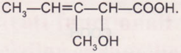


a) $CH_3—\underset{}{\overset{Cl}{CH}}—CH_2—COOH$;

b) 

$HO-CH_2-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$;

c) 

d) 

$CH_3-CH=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$.

4. Un acid monocarboxilic conţine 21,62% O şi are nesaturarea echivalentă 6. Determină formula moleculară a acidului.

Proprietăţi fizico-chimice

5. Aranjează în ordinea creşterii punctului de fierbere următorii acizi carboxilici: pentanoic, acetic, 2,3–dimetilbutanoic, hexanoic, palmitic.

6. Aranjează în ordinea creşterii punctului de fierbere următorii compuşi: etanol, acid acetic, acid propanoic, 2–cloropropan, metilamină.

Proprietăţi chimice

7. Un acid monocarboxilic reacţionează cu hidroxidul de calciu şi formează o sare care conţine 25,316% Ca. Determină formulele moleculară şi structurală ale acidului, respectiv, ale sării de calciu.

8*. Prin tratarea cu PCl_5 a unui acid monocarboxilic cu nucleu benzenic rezultă un compus cu masa molară cu 13,6% mai mare decât masa acidului. Care sunt formulele structurale ale acizilor izomeri?

9. Un amestec format din 183,67 g soluţie acid acetic 98% şi 383,33 g soluţie alcool etilic 96% se încălzeşte la o anumită temperatură. Constanta de echilibru a reacţiei este $K_c = 4$. Determină procentul masic de acid acetic la echilibru.

10. 27,2 g amestec format din acid formic şi acid acetic se neutralizează cu 125 mL soluţie NaOH 4 *M*. Determină raportul molar în care se găsesc cei doi acizi în amestecul analizat.

11. Se prepară 1 L de soluţie prin dizolvarea a 0,61 g acid benzoic ($K_a = 6,4 \cdot 10^{-5}$) în apă caldă. Calculează concentraţiile la echilibru pentru $[C_6H_5COOH]$, $[C_6H_5COO^-]$ şi $[H_3O^+]$. Care va fi *p*H-ul soluţiei?

Probleme pentru concurs

12. 11,6 g acid dicarboxilic formează prin combustie 8,96 L CO_2 şi 3,6 g H_2O. Numărul de acizi dicarboxilici izomeri corespunzători datelor problemei este:

A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.

(UMF, 1992)

13. Un amestec de 1–butenă şi 3–hexenă, în raport molar 2:3 se oxidează cu $KMnO_4$ (H_2SO_4). Substanţa organică formată se dizolvă în 1260 g apă, formând o soluţie de concentraţie 37%. Masa de 1–butenă din amestec este egală cu:

A. 116 g; B. 140 g; C. 630 g; D. 315 g; E. 44,1 g.

(UMF, 1998)

14. Se consideră 11,175 g amestec echimolecular de acid acetic şi acid tricloroacetic. Concentraţia unei soluţii de NaOH cu volumul de 600 cm³, care va neutraliza amestecul iniţial, după hidroliză este:

A. 1,66 *M*; B. 2,5 *M*; C. 0,2 *M*; D. 0,5 *M*; E. 0,3 *M*.

(UMF, 1999)

15. Indicaţi reacţia corectă:

A. $HCN + HCOONa \rightarrow HCOOH + NaCN$

B. $C_6H_5OH + CH_3COONa \rightarrow C_6H_5ONa + CH_3COOH$

C. $C_2H_2 + NaCN \rightarrow HC{\equiv}CNa + HCN$

D. $(CH_3)_3NH]^+Cl^- + NH_3 \rightarrow (CH_3)_3N + NH_4Cl$

E. $CH_3COONa + CH_3OH \rightarrow CH_3COOCH_3 + NaOH$

(UMF, 2001)

16. 3,7 g acid monocarboxilic saturat se dizolvă în apă, formând 250 mL soluţie (ρ = 1 g/mL). O probă de 10 mL de soluţie de acid se neutralizează cu 10 mL soluţie NaOH 0,2 *M*. Determină constanta de echilibru, dacă la esterificarea a 1 L din soluţia iniţială de acid cu 1 L soluţie de etanol 92% (ρ = 0,8 g/mL) se mai găsesc la echilibru 0,1 moli de acid.

A. 4,05; B. 5,42; C. 4,35; D. 3,67; E. nici un răspuns corect.

(UMF)

TEST DE EVALUARE

Timp de lucru: 50 minute

I. Alege cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:

1. Acidul benzoic este un acid monocarboxilic... (*nesaturat/aromatic*).
2. Acidul stearic este un acid gras care conține în moleculă... atomi de carbon (*șaisprezece/optsprezece*).
3. Acidul butanoic este izomer de... cu acetatul de etil (*funcțiune/catenă*).
4. Acizii monocarboxilici saturați inferiori sunt... la 25°C (*solizi/lichizi*).
5. Punctele de fierbere ale acizilor carboxilici sunt mai... decât ale alcoolilor cu același număr de atomi de carbon în moleculă. (*mici/mari*).

5 × 0,2 p = 1 p.

II. Scrie numărul de ordine al reactanților din coloana A, însoțit de o literă corespunzătoare produsului de reacție din coloana B.

A

...1. $CH_3—COOH + Ca(OH)_2$

...2. $CH_3—CH_2—COOH + NaOH$

...3. $CH_3—COOH + CaCO_3$

...4. $CH_3—COOH + CH_3—OH$

...5. $CH_3—COOH + Na$

B

a. acetat de calciu + apă

b. acetat de metil + apă

c. acetat de sodiu + hidrogen

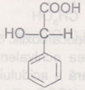
d. acetat de etil + apă

e. acetat de calciu + dioxid de carbon + apă

f. propanoat de sodiu + apă

5 × 0,4 p = 2 p

III. Sâmburii migdalelor amare conțin un compus, *amigdalina*, care prin hidroliză cu acid clorhidric concentrat formează acidul mandelic. Formula structurală a acidului mandelic este:

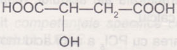


1. Scrie ecuația reacției de esterificare a acidului mandelic cu metanolul.
2. Scrie ecuațiile reacțiilor acidului mandelic cu sodiul, respectiv, hidroxidul de sodiu.
3. Calculează masa de sodiu care reacționează cu 0,3 moli de acid mandelic.

2 p

IV. Acidul malic se găsește în fructele acre, în merele verzi și agrișe (din care a fost izolat de Scheele în 1785).

Acidul malic apare în cantitate mică și în vin, iar sarea sa de calciu a fost identificată în frunza de tutun. Formula structurală a acidului malic este:



$$HOOC—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—COOH$$

1. Notează denumirea IUPAC a acidului malic.
2. Scrie ecuațiile reacțiilor acidului malic cu KOH, Na_2O, etanol.
3. Calculează masa de acid malic care reacționează total cu 50 g de soluție de NaOH 10 %.

2 p

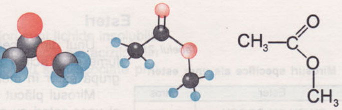
V. Completează rubricile libere din tabelul următor:

Formulă structurală	Denumire IUPAC	Denumire uzuală	Stare de agregare	O utilizare
	Acid propenoic		lichid	sinteze organice
		Acid benzoic	solid	
$CH_3—CH_2—COOH$			lichid	mase plastice
$CH_3—COOH$		Acid acetic		

10 × 0,2 p = 2 p
1 p din oficiu

2.3.

Derivați funcționali ai acizilor carboxilici

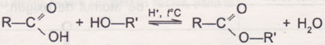


NOȚIUNI FUNDAMENTALE

- esteri
- gliceride
- amide
- hidroliză
- săpunuri
- detergenți

Amintește-ți!

- În urma reacției dintre acizii carboxilici și alcooli, la încălzire și în prezență de acid sulfuric, se formează esteri (derivați funcționali ai acizilor carboxilici):



$$R-C(=O)-OH + HO-R' \xrightleftharpoons{H^+,\ t°C} R-C(=O)-O-R' + H_2O$$

Derivații funcționali ai acizilor carboxilici provin din acizi prin transformarea grupei —COOH într-o nouă grupă funcțională, care reface, prin hidroliză, grupa carboxil (tab. 2.8).

Tabelul 2.8

Principalii derivați funcționali ai acizilor carboxilici

Formula generală a derivaților funcționali	Nomenclatură	Ecuația reacției de hidroliză
$R-C(=O)-O-R'$ ester	$CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3$ etanoat de etil acetat de etil	$CH_3-C(=O)-OC_2H_5 + H_2O \xrightleftharpoons{H^+\ (aq)} CH_3-C(=O)-OH + C_2H_5OH$
$R-C(=O)-Cl$ clorură acidă	$CH_3-C(=O)-Cl$ clorură de etanoil clorură de acetil	$CH_3-C(=O)-Cl + H_2O \rightarrow CH_3-C(=O)-OH + HCl$
$(R-C(=O))_2O$ anhidridă acidă	$CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$ anhidridă etanoică anhidridă acetică	$CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3 + H_2O \rightarrow 2CH_3-C(=O)-OH$
$R-C(=O)-NH_2$ amidă primară	$CH_3-C(=O)-NH_2$ etanamidă acetamidă	$CH_3-C(=O)-NH_2 + H_2O \rightarrow CH_3-C(=O)-OH + NH_3$
$R-C{\equiv}N$ nitril	$CH_3-C{\equiv}N$ etannitril acetonitril	$CH_3-C{\equiv}N + 2H_2O \rightarrow CH_3-C(=O)-OH + NH_3$

Esteri

Unul dintre cele mai utilizate medicamente în întreaga lume este acidul acetilsalicilic (aspirina); acesta conține o grupă ester în molecula sa.

Mirosul plăcut al fructelor și al legumelor se datorează și unor esteri cu miros specific (tab. 2.9).

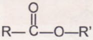
Componentele principale ale grăsimilor sunt, de asemenea, esteri.

Tabelul 2.9

Mirosuri specifice ale unor esteri

Ester	Miros
$CH_3CH_2CH_2COOCH_3$ butirat de metil	mere
$CH_3(CH_2)_2COO(CH_2)_4CH_3$ butirat de pentil	caise
$CH_3COO(CH_2)_4CH_3$ acetat de pentil	banane
$CH_3COO(CH_2)_7CH_3$ acetat de octil	portocale
$CH_3(CH_2)_2COOCH_2CH_3$ butirat de etil	ananas
$H—COOCH_2CH_3$ formiat de etil	rom

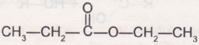
Formula generală a esterilor acizilor carboxilici este:



$$R—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—O—R'$$

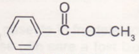
Nomenclatură

Esterii se denumesc (conform IUPAC) prin înlocuirea sufixului *-oic* din denumirea acidului carboxilic cu sufixul *-oat,* la care se adaugă prepoziția *de* și denumirea radicalului legat de atomul de oxigen:



$$CH_3—CH_2—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—O—CH_2—CH_3$$

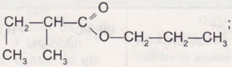
propanoat de etil
propionat de etil



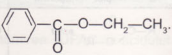
benzoat de metil

Exersează!

Denumește, conform nomenclaturii IUPAC, esterii reprezentați prin următoarele formule structurale:

a) 

$$\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH_2}}—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—C\overset{\displaystyle O}{\underset{O—CH_2—CH_2—CH_3}{\lessgtr}}$$

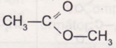
; b) 

EXTINDERE

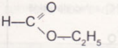
Izomerie

Esterii prezintă următoarele tipuri de izomerie:

- de compensație:



acetat de metil

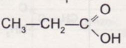


formiat de etil

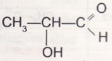
Observă!

- *Izomerii de compensație* conțin aceeași grupă funcțională, dar diferă prin radicalii hidrocarbonați legați de grupa funcțională.

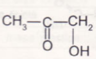
- de funcțiune:



acid propionic



α–hidroxipropanal



hidroxiacetonă

Proprietăți fizice

Esterii alcoolilor monohidroxilici inferiori sunt lichide insolubile în apă și au puncte de fierbere mai scăzute decât ale acizilor din care provin, deoarece moleculele esterilor nu sunt asociate prin legături de hidrogen.

FACULTATIV

Experimentează!

Obținerea esterilor

Reactivi și ustensile	Mod de lucru	Concluzii
• 4 mL 1–pentanol (alcool amilic) • 1 mL acid acetic glacial • 3 mL acid butiric • 2 mL alcool etilic • 1 mL acid sulfuric conc.	• Pregătește trei eprubete. • În prima eprubetă introdu 1 mL acid acetic glacial, 2 mL alcool amilic și câteva picături de acid sulfuric concentrat. • În eprubeta 2 introdu 2 mL acid butiric, 2 mL alcool amilic și câteva picături de acid sulfuric concentrat. • În eprubeta 3 introdu 1 mL acid butiric, 2 mL alcool etilic și acid sulfuric concentrat. • Încălzește cu atenție fiecare eprubetă în flacără, până la fierbere.	În fiecare eprubetă ai obținut esteri cu miros specific (banane, caise, respectiv, ananas).

Proprietăți chimice

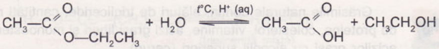
Reacția de hidroliză

Reacția de hidroliză se poate realiza în *mediu acid* sau în *mediu bazic*.

Modelul acetatului de etil.

Hidroliza în mediu acid

Hidroliza în mediu acid este reacția inversă reacției de esterificare. Deplasarea echilibrului în sensul formării acidului și alcoolului este favorizată de excesul de apă:

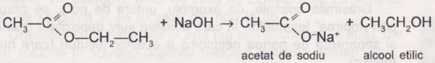

$$CH_3-C\begin{array}{l}\nearrow O\\ \searrow O-CH_2CH_3\end{array} + H_2O \xrightleftharpoons{t^\circ C,\ H^+(aq)} CH_3-C\begin{array}{l}\nearrow O\\ \searrow OH\end{array} + CH_3CH_2OH$$

Exersează!

Scrie ecuația reacției de hidroliză în mediu acid a propanoatului de metil. În ce sens se deplasează echilibrul, dacă alcoolul se elimină, pe măsură ce se formează?

Hidroliza în mediu bazic

Hidroliza în mediu bazic este o reacție ireversibilă din care rezultă sarea acidului și alcoolul:


$$CH_3-C\begin{array}{l}\nearrow O\\ \searrow O-CH_2-CH_3\end{array} + NaOH \rightarrow \underset{\text{acetat de sodiu}}{CH_3-C\begin{array}{l}\nearrow O\\ \searrow O^-Na^+\end{array}} + \underset{\text{alcool etilic}}{CH_3CH_2OH}$$

Exersează!

Scrie ecuațiile reacțiilor de hidroliză ale benzoatului de etil și acetatului de fenil în mediu acid, respectiv, în mediu bazic.

Utilizări

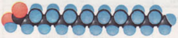
Esterii acizilor monocarboxilici inferiori se întrebuințează ca dizolvanți, în special, pentru lacuri.

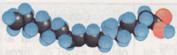
Anumiți esteri, datorită mirosului lor specific, sunt utilizați ca esențe de fructe sau la obținerea parfumurilor.

Grăsimi

Amintește-ți!

- Acizii grași sunt acizi monocarboxilici superiori cu catenă neramificată și număr par de atomi de carbon în moleculă (tab. 2.10).


Modelul acidului stearic.


Modelul acidului oleic.

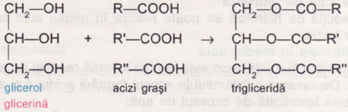
Tabelul 2.10

Principalii acizi grași

	Nr. de atomi de carbon	Denumire uzuală/ IUPAC
Acizi saturați	12	acid lauric/acid dodecanoic
	14	acid miristic/acid tetradecanoic
	16	acid palmitic/acid hexadecanoic
	18	acid stearic/acid octadecanoic
Acid nesaturat	18	acid oleic/acid *cis*–9–octadecenoic

Compoziție și structură

Grăsimile fac parte din clasa *lipidelor* (gr. *lipos* – gras) și sunt triesteri ai glicerinei cu acizii grași (*trigliceride*).



$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}OH \\ | \\ CH\text{—}OH \\ | \\ CH_2\text{—}OH \end{array} + \begin{array}{l} R\text{—}COOH \\ \\ R'\text{—}COOH \\ \\ R''\text{—}COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2\text{—}O\text{—}CO\text{—}R \\ | \\ CH\text{—}O\text{—}CO\text{—}R' \\ | \\ CH_2\text{—}O\text{—}CO\text{—}R'' \end{array}$$

glicerol
glicerină
acizi grași
trigliceridă

Știai că...

- *plantele sintetizează gliceridele din amidon, în timp ce omul și animalele preiau grăsimile din alimente sau le sintetizează din zaharuri?*

Grăsimile naturale conțin, alături de trigliceride, cantități mici de proteine, colesterol, vitamine, acizi grași liberi și monoesteri ai acizilor grași cu alcoolii superiori (*ceruri*).

După origine, grăsimile se clasifică astfel:

Grăsimi → animale
Grăsimi → vegetale

Grăsimile animale sunt solide sau semisolide la temperatura camerei și conțin trigliceride ale acizilor grași saturați sau/și ale acizilor grași nesaturați cu duble legături în moleculă.

Grăsimile animale, de exemplu, untura de porc, se prepară prin „topirea” țesuturilor, în care acestea sunt depozitate (slănina) și separarea de partea nelipidică a acestor țesuturi (care nu se topesc).

Grăsimile vegetale sunt lichide și se numesc *uleiuri;* acestea conțin, în mare parte, trigliceride ale acizilor grași nesaturați (fig. 2.11).

Fig. 2.11. Semințele de floarea-soarelui conțin trigliceride ale acizilor grași nesaturați.

Uleiurile vegetale se obțin, de obicei, prin presarea semințelor, în instalații speciale, cu ajutorul unei prese hidraulice.

Se pot obține uleiuri din nucă de cocos, din semințe de floarea-soarelui și de soia, din arahide, din măsline, din fructe de palmier, din miezul de nucă etc. (fig. 2.12).

Conținutul în *acizi grași* al diferitelor grăsimi de origine animală și vegetală este dat în tabelul 2.11.

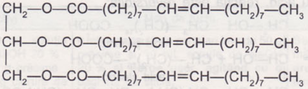
Tabelul 2.11

Conținutul în acizi grași al diferitelor grăsimi

Acid gras	Unt	Untură	Unt de cocos	Ulei de măsline	Ulei de floarea-soarelui
Acid palmitic	27 %	27 %	9 %	15 %	5 %
Acid stearic	10 %	14 %	3 %	2 %	2 %
Acid oleic	30 %	45 %	6 %	71 %	27 %

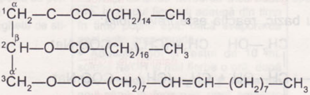
(Diferența până la 100 % este reprezentată de alți acizi grași).

Din punct de vedere al constituției, grăsimile pot conține *trigliceride simple* și *trigliceride mixte*.



$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 \\ | \\ CH-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 \\ | \\ CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 \end{array}$$

trioleină (trigliceridă simplă) 1,2,3-trioleilglicerol



$$\begin{array}{l} {}^{1}\overset{\alpha}{C}H_2-C-CO-(CH_2)_{14}-CH_3 \\ | \\ {}^{2}\overset{\beta}{C}H-O-CO-(CH_2)_{16}-CH_3 \\ | \\ {}^{3}\overset{\alpha'}{C}H_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 \end{array}$$

α–palmito–β–stearo–α'–oleină (trigliceridă mixtă)
1–palmitil–2–stearil–3–oleil–glicerol

Proprietăți fizice

Grăsimile naturale sunt formate majoritar din trigliceride mixte. Din acest motiv nu au punct de topire fix, ci se înmoaie la încălzire și apoi se topesc într-un interval mai mare de temperatură. Unele grăsimi prezintă *polimorfism*, adică pot exista sub mai multe forme cristaline. De exemplu, untul de vacă se topește între 20 și 24°C, apoi se solidifică și se topește din nou la 65°C.

Grăsimile sunt *insolubile în apă* (se emulsionează în apă), dar sunt solubile în solvenți organici nepolari (benzen, toluen etc.).

Proprietăți chimice

FACULTATIV

Hidrogenarea grăsimilor

Grăsimile lichide (uleiurile) conțin în molecula lor resturi de acizi grași nesaturați ce pot fi hidrogenați, transformându-se în

Fig. 2.12. Semințe din care se obțin uleiuri vegetale.

Știai că...

- *depozitele de grăsime din capul balenelor îndeplinesc o funcție neobișnuită de „senzor acustic"? Astfel balenele (fig. 2.13) se orientează în larg, se hrănesc și depistează prezența rechinilor.*

Fig. 2.13. Balenă.

Știai că...

- *pinguinii (fig. 2.14) rezistă la temperaturi foarte scăzute datorită penelor foarte dese și stratului de grăsime de sub piele?*

Fig. 2.14. Pinguini.

grăsimi solide. Hidrogenarea se realizează la temperatură şi la presiune mari, în prezenţa unui catalizator (Ni, Pt, Pd), care se separă, la sfârşitul reacţiei, prin filtrare.

Margarina se obţine prin hidrogenarea parţială a uleiurilor vegetale, urmată de emulsionarea în lapte a grăsimii rezultate.

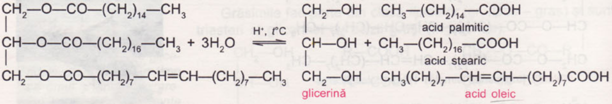
Sicativarea grăsimilor

Grăsimile nesaturate (de exemplu, uleiul de in), suferă în atmosferă un proces complex de oxidare şi polimerizare, numit *sicativare*, prin care se transformă într-o peliculă solidă, rezistentă la umiditate şi la acţiunea altor factori externi. Aşa, de exemplu, uleiul de in este folosit pentru acoperirea obiectelor din metal sau lemn, în scopul protejării lor.

Hidroliza grăsimilor

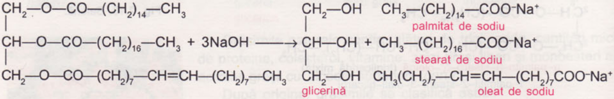
Hidroliza grăsimilor se poate realiza atât în mediu acid (în prezenţa acizilor tari: HCl, H_2SO_4) cât şi în mediu bazic (NaOH, KOH etc.).

- În mediu acid, reacţia este *reversibilă:*



$$\begin{array}{lcll} CH_2-O-CO-(CH_2)_{14}-CH_3 & & CH_2-OH & CH_3-(CH_2)_{14}-COOH \\ | & & | & \text{acid palmitic} \\ CH-O-CO-(CH_2)_{16}-CH_3 + 3H_2O & \overset{H^+,\ t°C}{\rightleftharpoons} & CH-OH + & CH_3-(CH_2)_{16}-COOH \\ | & & | & \text{acid stearic} \\ CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 & & CH_2-OH & CH_3(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7COOH \\ & & \text{glicerină} & \text{acid oleic} \end{array}$$

- În mediu bazic, reacţia este *ireversibilă:*



$$\begin{array}{lcll} CH_2-O-CO-(CH_2)_{14}-CH_3 & & CH_2-OH & CH_3-(CH_2)_{14}-COO^-Na^+ \\ | & & | & \text{palmitat de sodiu} \\ CH-O-CO-(CH_2)_{16}-CH_3 + 3NaOH & \longrightarrow & CH-OH + & CH_3-(CH_2)_{16}-COO^-Na^+ \\ | & & | & \text{stearat de sodiu} \\ CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 & & CH_2-OH & CH_3(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7COO^-Na^+ \\ & & \text{glicerină} & \text{oleat de sodiu} \end{array}$$

Săpunuri

Săpunurile (lat. *sapo* – săpun) sunt săruri ale acizilor graşi. Se obţin prin hidroliza bazică (saponificare) a grăsimilor şi sunt agenţi tensioactivi.

Săpunurile de sodiu sunt solide, în timp ce săpunurile de potasiu sunt semilichide.

Puterea de spălare a unui săpun depinde de natura acidului gras şi de natura ionului metalic.

În apele dure (care conţin săruri solubile de calciu şi magneziu), săpunurile de sodiu şi de potasiu se transformă, parţial, în săruri de calciu şi de magneziu ale acizilor graşi, greu solubile, care micşorează capacitatea de spălare.

Capacitatea de spălare a săpunurilor este datorată proprietăţii „moleculelor” acestora de a se asocia în apă sub formă de agre-

Ştiai că...

➤ *săpunurile de toaletă sunt săpunuri obişnuite obţinute prin hidroliza bazică a grăsimilor, la care se adaugă parfumuri, coloranţi, agenţi antibacterieni, lanolină etc.?*

gate sferice, numite *micelii,* în care catenele hidrocarbonate sunt orientate spre centrul sferei pentru a evita contactul cu moleculele polare ale apei, iar grupele ionice carboxilat sunt solubilizate în apă (fig. 2.15, *a*). În acest fel, tensiunea superficială a apei se micşorează.

Proprietatea de a spăla a săpunurilor se explică prin dizolvarea substanţelor insolubile în apă (grăsimi) de către centrul micelei de săpun şi înlăturarea lor de către moleculele de apă aflate în exteriorul micelei (fig. 2.15, *b*).

Altfel spus, „molecula" de săpun este formată dintr-o parte hidrofilă (grupa carboxilat), solubilă în apă şi o parte hidrofobă (radicalul hidrocarbonat), insolubilă în apă, dar solubilă în grăsimi. Săpunurile de aluminiu, calciu sau magneziu, amestecate cu uleiuri minerale, sunt utilizate la obţinerea unsorilor consistente.

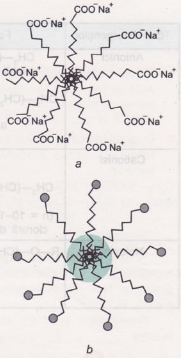


Fig. 2.15. Formarea miceliilor: *a* – orientarea catenelor hidrocarbonate spre centrul sferei; *b* – îndepărtarea unei pete de grăsime cu ajutorul săpunului. „Moleculele" de săpun au rolul unei ancore între moleculele de apă şi particulele de murdărie greu solubile.

Experimentează!

Prepararea săpunului

Reactivi	Mod de lucru	Concluzii
• 50 mL soluţie de NaOH 20 % • 50 g grăsime • 9 g clorură de sodiu • capsulă de porţelan • baghetă de sticlă	• Într-o capsulă de porţelan introdu 50 g grăsime şi 10 mL soluţie de NaOH 20 % şi fierbe uşor, agitând cu o baghetă de sticlă. • După o oră mai adaugă 30 mL NaOH 20 % şi continuă fierberea încă două ore. În timpul fierberii adaugă din timp în timp puţină apă, dacă evaporarea apei este prea rapidă. • Adaugă apoi şi restul de 10 mL soluţie NaOH şi mai fierbe o oră, după care adaugă 50 mL apă şi fierbe din nou până la formarea unui amestec omogen (sub agitare). • La sfârşit adaugă 9 g NaCl, amestecă bine şi toarnă în forme.	Se formează o masă solidă care are proprietăţi tensioactive puse în evidenţă prin spumare în apă.

Observaţie. Timpul total de încălzire la prepararea săpunului poate fi redus la jumătate, dar hidroliza nu este completă.

Detergenţi

Detergenţii (lat. *detergere* – a curăţa) au structură asemănătoare cu cea a săpunurilor (o parte hidrofilă şi una hidrofobă) şi se fabrică într-o mare varietate de tipuri. Detergenţii, ca şi săpunurile, sunt agenţi tensioactivi.

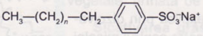
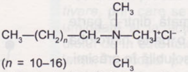
Din punct de vedere al structurii lor, detergenţii pot fi ionici (anionici şi cationici), respectiv, neionici (tab. 2.12).

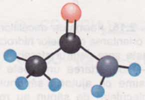
Detergenţii ionici au fost înlocuiţi treptat cu detergenţi neionici, care au putere de spălare mai mare şi în acelaşi timp sunt biodegradabili (fig. 2.16).

Ariel
Persil

Fig. 2.16. Detergenţi biodegradabili.

Tipuri de detergenți *Tabelul 2.12*

Tipul detergenților	Formula structurală	Utilizări și proprietăți
Anionici	$CH_3-(CH_2)_n-CH_2-SO_3^-Na^+$ alchil sulfonați (*n* = 10-16)	• agenți tensioactivi care pot fi utilizați atât în apă dură cât și în soluții acide
	 $CH_3-(CH_2)_n-CH_2-C_6H_4-SO_3^-Na^+$ alchil–arilsulfonați (*n* = 6-10)	• catena poate avea ramificații, ceea ce conduce la o biodegradabilitate foarte lentă cu consecințe nefaste asupra mediului (poluare)
Cationici	 $CH_3-(CH_2)_n-CH_2-N(CH_3)_2-CH_3]^+Cl^-$ (*n* = 10–16) clorură de trimetilalchilamoniu	• agenți de înmuiere • dezinfectanți foarte eficienți, cu acțiune antibacteriană • nebiodegradabili
Neionici	$R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-(CH_2)_2-OH$ eter polietoxilat (*n* = 10-12)	• acțiunea de spălare este aceeași, indiferent de *p*H-ul soluției, deoarece nu conțin grupe ionice • nu spumează foarte mult • sunt biodegradabili, ca și săpunurile



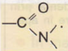
Modelul acetamidei.

EXTINDERE

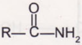
Amide

O serie de compuși cu importanță fiziologică (proteinele) conțin în moleculă grupe amidice.

Amidele conțin în moleculă una sau mai multe grupe

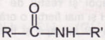


Formulele generale ale amidelor sunt:



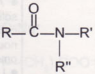
$R-CO-NH_2$

amidă primară



$R-CO-NH-R'$

amidă N–monosubstituită



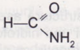
$R-CO-N(R'')-R'$

amidă N,N–disubstituită

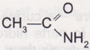
Nomenclatură

Denumirea IUPAC a amidelor se formează prin adăugarea sufixului *-amidă* la numele hidrocarburii corespunzătoare.

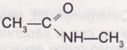
Denumirea uzuală se formează din rădăcina numelui acidului carboxilic:



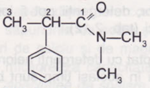
metanamidă
formamidă



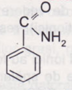
etanamidă
acetamidă



N–metiletanamidă
N–metilacetamidă



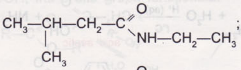
N,N–dimetil–2–fenilpropanamidă
N,N–dimetil–2–fenilpropionamidă



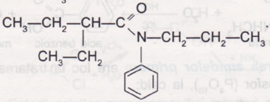
benzencarboxiamidă
benzamidă

Exersează!

Denumeşte, conform IUPAC, amidele reprezentate prin următoarele formule de structură:

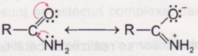
a) 

$CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_2-CH_3$;

b) 

Structură

În moleculele amidelor există o conjugare între electronii neparticipanţi ai atomului de azot şi electronii π din legătura C=O:



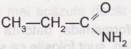
Datorită deplasării electronilor neparticipanţi ai azotului, amidele au o bazicitate mult mai scăzută decât a aminelor (practic, sunt substanţe neutre).

Izomerie

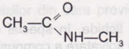
Problemă rezolvată

Scrie formulele structurale şi denumeşte amidele izomere cu formula moleculară C_3H_7NO.

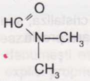
Rezolvare:



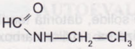
propanamidă



N–metiletanamidă



N,N–dimetilmetanamidă



N–etil–metanamidă

Proprietăţi fizice

- *Stare de agregare.* Amidele sunt substanţe solide, cu excepţia formamidei şi a dimetilformamidei, care sunt lichide.
- *Solubilitate.* Amidele acidului formic sunt solubile în apă, la rece; solubilitatea scade însă o dată cu creşterea masei moleculare.
- *Punctele de fierbere* ale amidelor sunt mai mici decât ale acizilor din care provin, deoarece legăturile de hidrogen sunt mai slabe.

Observă!

- În cazul hidrolizei în mediu acid se formează, de fapt, sarea de amoniu:
  $NH_3 + H^+(aq) \rightarrow NH_4^+$
- În cazul hidrolizei bazice se formează sarea acidului benzoic:
  $C_6H_5—COOH + HO^- \rightarrow$
  $\rightarrow C_6H_5—COO^- + H_2O$

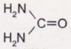
Exersează!

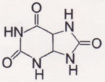
Scrie ecuaţiile reacţiilor de hidroliză pentru N–metiletanamidă şi N,N–dimetilpropanamidă.

Denumeşte produşii de reacţie.

Aminteşte-ţi!

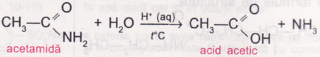
- Ureea, principalul metabolit al substanţelor azotate din organismul uman, a fost sintetizată, în anul 1828, de către Friedrich Wöhler, prin încălzirea izocianatului de amoniu (substanţă anorganică). Această sinteză a anihilat teoria vitalistă a lui Berzelius.

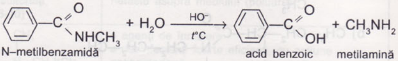

uree


Acid uric

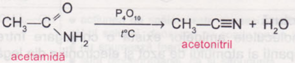
Proprietăţi chimice

Hidroliza amidelor se realizează în mediu acid sau bazic, la cald:



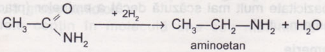


Deshidratarea amidelor primare are loc la tratarea lor cu pentaoxid de fosfor (P_4O_{10}), la cald:

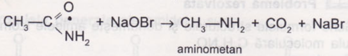


FACULTATIV

Reducerea amidelor se realizează catalitic cu H_2, la 200 atm sau cu $LiAlH_4$ în soluţie eterică:



Degradarea Hofmann cu hipobromit de sodiu:



Utilizări

Amidele lichide, în special dimetilformamida, datorită puterii sale mari de solvatare a compuşilor polari, sunt folosite ca solvenţi selectivi.

Amidele solide, datorită tendinţei de a cristaliza, sunt utilizate pentru analizarea acizilor carboxilici din care provin.

Lectură

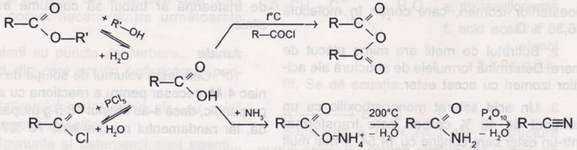
Acidul uric este un produs al metabolismului uman, provenit din transformările oxidative ale compuşilor fiziologici care conţin azot.

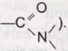
Un adult elimină zilnic 0,3-0,6 g de acid uric. Acidul uric a fost descoperit de Scheele (în anul 1776), în calculii din vezica urinară. Dintre mamifere, numai omul şi maimuţele superioare elimină acidul uric, ca produs final de metabolism, deoarece în organismul acestora nu se găseşte enzima numită *ureează*, cea care catalizează oxidarea acidul uric până la alantoină şi uree.

Ureea eliminată de om (25-30 g zilnic), provine dintr-un alt ciclu de transformări (ciclul Krebs).

Concluzii

- Derivaţii funcţionali ai acizilor carboxilici provin din acizi prin transformarea grupei —COOH, într-o altă grupă funcţională:



- Esterii acizilor monocarboxilici inferiori au mirosuri plăcute, sunt insolubili în apă şi au puncte de fierbere mai mici decât ale acizilor din care provin.
- Esterii hidrolizează în mediu acid (reacţie reversibilă) şi în mediu bazic (reacţie ireversibilă).
- Grăsimile sunt amestecuri complexe, care conţin majoritar trigliceride (esteri ai glicerinei cu acizii graşi).
- Grăsimile pot fi hidrolizate în mediu acid şi în mediu bazic.
- Prin hidroliza bazică a grăsimilor (saponificare), rezultă agenţi tensioactivi cu putere de spălare, numiţi săpunuri.
- Proprietatea de a spăla a săpunurilor se datorează structurii „moleculelor” săpunurilor (o parte hidrofobă şi una hidrofilă), care desprind particulele de murdărie de pe obiecte.
- Aceeaşi proprietate de spălare şi spumare o au detergenţii, care pot fi ionici sau neionici, în funcţie de structura lor.
- * Amidele conţin în moleculă grupe amidice ( $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\langle$).
- * Soluţiile amidelor sunt slab bazice (practic neutre), iar punctele de fierbere ale acestora sunt mai scăzute decât ale acizilor din care provin.

AUTOEVALUARE

Bifează în căsuţele următoare, dacă ai dobândit *competenţele specifice* corespunzătoare:

☐ Să denumeşti esterii şi amidele*, conform nomenclaturii IUPAC.
☐ Să explici proprietăţile fizice ale esterilor şi amidelor* în funcţie de structura lor, comparând constantele fizice cu cele ale acizilor din care provin.
☐ Să prelucrezi informaţiile obţinute din experimente şi să concluzionezi pe baza observaţiilor unele proprietăţi ale grăsimilor şi ale esterilor.
☐ Să modelezi ecuaţiile reacţiilor chimice ale esterilor şi ale amidelor*.
☐ Să realizezi corelaţii interdisciplinare privind importanţa grăsimilor.

Aplicaţiile următoare te vor ajuta să-ţi îmbunătăţeşti performanţele:

APLICAȚII

Esteri

1. Determină formulele structurale ale monoesterilor izomeri, care conțin în moleculă 36,36 % O.

2. Butiratul de metil are miros plăcut de mere. Determină formulele de structură ale acizilor izomeri cu acest ester.

3. Un acid saturat monocarboxilic cu un conținut de 40 % carbon este transformat într-un ester care conține cu 14,54 % mai mult carbon decât acidul. Știind că alcoolul folosit pentru esterificare are formula moleculară $C_nH_{2n+2}O$, determină formula esterului.

4. În următoarea schemă de reacții, A este un ester cu formula moleculară $C_6H_{12}O_2$:

$$\begin{tikzcd} A \arrow[r, shift left, "H_2O"] & B + C \arrow[l, shift left] \arrow[d, "+NH_3"] \\ & D \arrow[r, "200°"] & E \arrow[r, "P_4O_{10}"] & F \end{tikzcd}$$

Știind că B conține 43,24% O, determină formulele structurale și denumirile compușilor A, B, C, D, E, F.

Grăsimi. Săpunuri. Detergenți

5. Calculează masa de săpun care se obține prin saponificarea a 2 kg de tripalmitină cu NaOH, dacă săpunul conține 20 % apă.

6. O cantitate de grăsime se saponifică cu 250 mL soluție KOH 2*M*. Excesul de KOH se neutralizează cu 50 g soluție de HCl 14,6%. Ce masă de grăsime a fost saponificată, știind că are $\overline{M}$ = 856,8 g/mol?

7. Ce cantitate de soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 20 % este necesară pentru hidroliza totală a 1 529 g de stearo-palmito-oleină?

8. Un detergent alchil-arilsulfonic, de tip DERO, are un conținut de 10 % S. Determină numărul de atomi de carbon din molecula detergentului.

9. Valoarea energetică la arderea a 1 g de tristearină este de aproximativ 34,265 kJ. Știind că un adult consumă într-o activitate obișnuită 11 500 kJ/zi, calculează câte grame de tristearină ar trebui să consume acesta zilnic.

Amide

10*. Care este volumul de soluție de amoniac 4 *M*, necesar pentru a reacționa cu acidul propanoic, dacă s-au obținut 18,5 g propanamidă, iar randamentul reacției este 70 %?

Probleme de concurs

11. Indicele de saponificare reprezintă miligrame de KOH care reacționează cu 1 g de grăsime.

34,4 g de grăsime se saponifică cu 400 cm^3 soluție KOH 0,5 *M*. După saponificarea totală a grăsimii, excesul de hidroxid de potasiu este neutralizat de 40 g de soluție de HCl cu concentrația 7,3 %. Indicele de saponificare a grăsimii este:

A. 159,6; B. 195,3; C. 170,8; D. 200,5; E. 150,8.

(UMF, 1994)

Teste complement grupat

12. Afirmații corecte sunt:

1. toți detergenții sunt biodegradabili pe cale enzimatică;
2. atât săpunurile cât și detergenții au în molecula lor zone hidrofobe și zone hidrofile;
3. detergenții cationici prezintă în structura lor o grupă polară sulfonică;
4. atât săpunurile cât și detergenții au în molecula lor peste opt atomi de carbon.

13. Esterii aromatici cu formula moleculară $C_9H_{10}O_2$, prin hidroliză bazică, în exces de NaOH, pot forma:

1. fenol și propionat de sodiu;
2. benzoat de sodiu și etanol;
3. fenilacetat de sodiu și metoxid de sodiu;
4. sarea de sodiu a *p*–crezolului și acetat de sodiu.

(UMF, 2000)

TEST DE EVALUARE

Timp de lucru: 50 minute

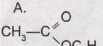
I. Alege cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:

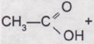
1. Esterii au puncte de fierbere... acizilor carboxilici din care provin (*inferioare/superioare*).
2. Trigliceridele sunt esteri ai... cu acizii grași (*glicerinei/alcoolilor*).
3. Săpunurile și detergenții sunt agenți... care formează în apă agregate sferice, numite micelii (*reactivi/tensioactivi*).
4. Punctele de fierbere ale amidelor sunt mai... decât ale acizilor din care provin (*mici/mari*).
5. În urma reacției de hidroliză a grăsimilor în mediu... se formează săpunuri (*acid/bazic*).

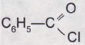
5 × 0,2 p = 1 p

II. Scrie numărul de ordine al reactanților din coloana A, însoțit de o literă corespunzătoare produsului de reacție din coloana B.

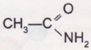
A.

...1.  $CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\setminus OC_2H_5}$ + H_2O

...2.  $CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\setminus OH}$ + NH_3 (t°C)

...3.  $C_6H_5-C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\setminus Cl}$ + H_2O

...4. $CH_3-C\equiv N + H_2O$

...5.  $CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\setminus NH_2}$ + H_2O

B.

a. acid benzoic + acid clorhidric

b. acid acetic + amoniac

c. acid acetic + acid clorhidric

d. acetamidă

e. nu reacționează

f. acid acetic + etanol

5 × 0,4 = 2 p

III. Se dă ecuația:

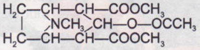
$$A \xrightarrow{+ H_2O} B + C$$

Substanța A ($C_6H_{13}NO$) are în structură numai atomi de carbon primari, iar C este un acid monocarboxilic saturat.

Identifică formulele structurale ale substanțelor A, B, C.

2 p

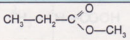
IV. Principalul alcaloid din frunzele de Erythroxylon coca, un arbust originar din America de Sud, este *cocaina*. Această substanță, prin inhalare, produce stări euforice, reduce oboseala, dar efectele sunt diminuate după aproximativ o oră, fiind înlocuite de stări depresive. Consumul de cocaină produce dependență. Formula plană a cocainei este:



1. Notează tipul grupelor funcționale.
2. Denumește alcoolul și acidul carboxilic care rezultă la hidroliza acidă a cocainei.
3. Determină volumul de soluție de KOH 3 *M* necesar neutralizării produșilor de reacție rezultați prin hidroliza a 0,25 moli de cocaină.

2 p

V. Completează rubricile libere din tabel:

Derivați ai acizilor carboxilici	Clasa	Denumire IUPAC	Denumire uzuală
 $CH_3-CH_2-C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ O}{\setminus O-CH_3}$			
		propanamida	
		N–etiletanamida	
	ester	1–stearil–2–oleil–3–stearil–glicerol	α–stearo–β–oleo–α'–stearină

10 × 0,2 p = 2 p
1 punct din oficiu

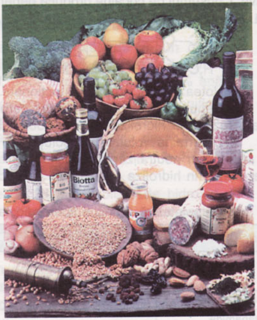
CAPITOLUL

3

COMPUȘI ORGANICI CU FUNCȚIUNI MIXTE

3.1. Aminoacizi
3.2. Proteine
3.3. Zaharide

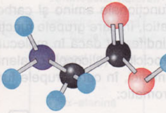
Celuloza din fibra lemnoasă este o polizaharidă.

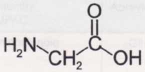


Alimentele conțin în cantități variabile proteine, grăsimi, zaharide.

3.1.

Aminoacizi





NOȚIUNI FUNDAMENTALE

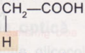
- **aminoacizi**
- **aminoacizi esențiali**
- **structură amfionică (dipolară)**
- **caracter amfoter**
- **condensarea aminoacizilor**
- **dipeptide; polipeptide**

Amintește-ți!

- Compușii carboxilici (acizii carboxilici) conțin în moleculă grupa funcțională carboxil (—COOH), iar aminele primare, grupa funcțională amino (—NH_2).

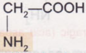
Aminoacizii sunt compuşi organici care conțin în moleculă atât grupa carboxil cât şi grupa amino.

Aminoacizii provin, formal, de la acizi carboxilici, prin înlocuirea unui atom de hidrogen din radicalul de hidrocarbură al acestora cu grupa funcțională amino:



$$\underset{\displaystyle H}{\overset{}{CH_2}}—COOH$$

acid etanoic
acid acetic

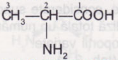


$$\underset{\displaystyle NH_2}{CH_2}—COOH$$

acid aminoetanoic
glicocol sau glicină

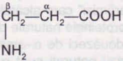
Nomenclatură. Clasificare

Denumirea aminoacizilor (conform IUPAC) se realizează prin adăugarea prefixului *amino-* la numele acidului carboxilic de la care derivă; se precizează, acolo unde este cazul, poziția grupei amino față de grupa carboxil:



$$\overset{3}{CH_3}—\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{2}{CH}}—COOH$$

acid 2–aminopropanoic
α–alanină

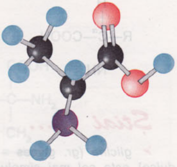


$$\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{\beta}{CH_2}}—\overset{\alpha}{CH_2}—COOH$$

acid 3–aminopropanoic
β–alanină

Aminoacizii naturali au şi denumiri uzuale, preluate din biochimie: glicocol sau glicină (acid aminoetanoic), α–alanină (acid 2–aminopropanoic), serină (acid 3–hidroxi–2–aminopropanoic), valină (acid 2–amino–3–metilbutanoic).

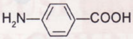
Aminoacizii se clasifică după următoarele criterii:



Modelul α–alaninei.

1. După *natura radicalului hidrocarbonat,* pe care sunt grefate grupele funcționale amino și carboxil, aminoacizii sunt:

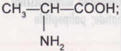
- alifatici, în care grupele funcționale sunt grefate pe o catenă alifatică, indiferent dacă în molecula lor se află și inele aromatice sau heterociclice (glicocol, α–alanină etc.);
- aromatici, în care grupele funcționale se leagă direct de un nucleu aromatic:



acid 4–aminobenzoic

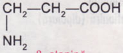
vitamina H'

Aminoacizii alifatici se pot clasifica după poziția grupei amino față de grupa carboxil în: α-, β-, γ-aminoacizi etc.



$CH_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH;$

α–alanină

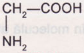


$\underset{NH_2}{\underset{|}{CH_2}}-CH_2-COOH$

β–alanină

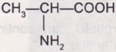
2. După *numărul grupelor funcționale din moleculă,* aminoacizii se clasifică în:

- monoaminomonocarboxilici:



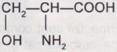
$\underset{NH_2}{\underset{|}{CH_2}}-COOH$

glicocol



$CH_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$

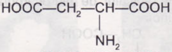
α–alanină



$\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$

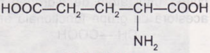
serină

- monoaminodicarboxilici:



$HOOC-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$

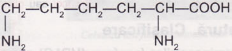
acid asparagic (acid aspartic)



$HOOC-CH_2-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$

acid glutamic

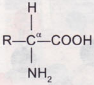
- diaminomonocarboxilici:



$\underset{NH_2}{\underset{|}{CH_2}}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$

lisină

Formula generală a α–aminoacizilor este:



$R-\overset{H}{\underset{NH_2}{C^{\alpha}}}-COOH$

Aminoacizii naturali, constituenți ai proteinelor, sunt sintetizați de organismele animale și vegetale și sunt compuși de importanță vitală pentru apariția, dezvoltarea și menținerea vieții pe Pământ. Ei sunt un fel de „cărămizi" care alcătuiesc *proteinele,* considerate suportul vieții. Toate proteinele naturale dau prin hidroliză totală un număr de aproximativ douăzeci de α–aminoacizi, în proporții variate.

Aminoacizii naturali sunt α–aminoacizi (tab. 3.1).

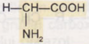
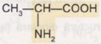
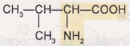
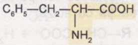
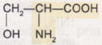
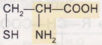
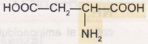
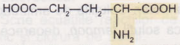
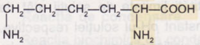
Aminoacizii care nu pot fi sintetizați de organismul animal și de cel uman se introduc prin alimente (care conțin proteine vegetale sau alte proteine animale) și se numesc *aminoacizi esențiali,* deoarece sunt indispensabili acestora. Din această categorie fac parte valina, fenilalanina, lisina ș.a.

Știai că...

➢ *glicina (gr. glycos – dulce) este cel mai simplu aminoacid natural și a fost obținută prima dată prin hidroliza gelatinei (Braconnot, 1820)?*

Tabelul 3.1

Aminoacizi naturali

Formulă structurală	Denumire comună (uzuală)	Denumire IUPAC	Abreviere
 $H-\underset{\overset{\vert}{NH_2}}{CH}-COOH$	glicocol (glicină)	acid aminoetanoic	Gli
 $CH_3-\underset{\overset{\vert}{NH_2}}{CH}-COOH$	α–alanină	acid 2–aminopropanoic	Ala
 $CH_3-\underset{\overset{\vert}{CH_3}}{CH}-\underset{\overset{\vert}{NH_2}}{CH}-COOH$	valină	acid 2–amino–3–metilbutanoic	Val
 $C_6H_5-CH_2-\underset{\overset{\vert}{NH_2}}{CH}-COOH$	fenilalanină	acid 2–amino–3–fenilpropanoic	Fen
 $\underset{\overset{\vert}{OH}}{CH_2}-\underset{\overset{\vert}{NH_2}}{CH}-COOH$	serină	acid 2–amino–3–hidroxipropanoic	Ser
 $\underset{\overset{\vert}{SH}}{CH_2}-\underset{\overset{\vert}{NH_2}}{CH}-COOH$	cisteină	acid 2–amino–3–tiopropanoic	Cis
 $HOOC-CH_2-\underset{\overset{\vert}{NH_2}}{CH}-COOH$	acid asparagic (acid aspartic)	acid aminobutandioic	Asp
 $HOOC-CH_2-CH_2-\underset{\overset{\vert}{NH_2}}{CH}-COOH$	acid glutamic	acid 2–aminopentandioic	Glu
 $\underset{\overset{\vert}{NH_2}}{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\overset{\vert}{NH_2}}{CH}-COOH$	lisină	acid 2,6–diaminohexanoic	Lis

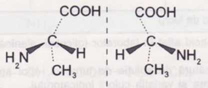
EXTINDERE

Izomerie optică

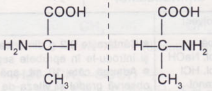
Cu excepţia glicocolului, toţi α–aminoacizii naturali sunt compuşi optic activi, având în molecula lor un atom de carbon chiral (asimetric).

Fiecare α–aminoacid cu un atom de carbon chiral în moleculă există sub forma a doi enantiomeri.

De exemplu, cei doi enantiomeri ai α–alaninei pot fi reprezentaţi prin formule perspectivice sau prin formule de proiecţie în plan:



Formulele tridimensionale (perspective) ale enantiomerilor α-alaninei.



L(+) α–alanina

D(–) α–alanina

Formule de proiecţie în plan (Fischer).

Cei douăzeci de aminoacizi care intră în constituţia proteinelor naturale aparţin seriei L, adică au grupa —NH_2 situată în partea stângă în formula de proiecţie în plan, de exemplu, L–α–alanina.

Observă!

- L–α–alanina este dextrogiră (se notează cu +), iar D–α–alanina este levogiră (se notează cu –).

Știai că...

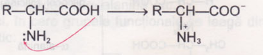
➤ excesul de azot rezultat prin metabolizarea aminoacizilor se elimină din organisme sub formă de săruri de amoniu, uree sau alți compuşi organici cu azot (acid uric etc.)?

➤ dalmațienii (fig. 3.1) au fost selectați genetic, iar gena care favorizează eliminarea excesului de azot din organism a fost modificată? De aceea, azotul se depune în articulații, sub formă de acid uric, provocând gută (depozite dureroase de acid uric în articulații).

Fig. 3.1. Dalmațienii sunt susceptibili de gută.

Structură

În stare solidă, cristalină, aminoacizii au *structură dipolară* (de *amfion*), structură rezultată în urma transferului protonului de la grupa carboxil la grupa amino:

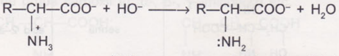


$$\underset{:NH_2}{R-\underset{|}{CH}-COOH} \longrightarrow \underset{\overset{+}{N}H_3}{R-\underset{|}{CH}-COO^-}$$

structură dipolară (amfion)

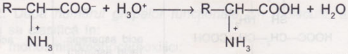
Proprietăți fizico-chimice

Datorită structurii dipolare, aminoacizii se comportă ca acizi în reacția cu bazele şi ca baze în reacția cu acizii:



$$\underset{\overset{+}{N}H_3}{R-\underset{|}{CH}-COO^-} + HO^- \longrightarrow \underset{:NH_2}{R-\underset{|}{CH}-COO^-} + H_2O$$

bază — anion al aminoacidului



$$\underset{\overset{+}{N}H_3}{R-\underset{|}{CH}-COO^-} + H_3O^+ \longrightarrow \underset{\overset{+}{N}H_3}{R-\underset{|}{CH}-COOH} + H_2O$$

acid — cation al aminoacidului

Aminoacizii au deci caracter *amfoter*. Soluțiile de aminoacizi, cu caracter amfoter, se folosesc ca soluții *tampon*, deoarece au proprietatea de a neutraliza cantități limitate de soluții atât de acizi cât şi de baze, păstrând constant *p*H-ul soluției respective.

Structura dipolară a aminoacizilor explică şi temperaturile de topire ridicate ale acestora (peste 250°C), precum şi solubilitatea mare în solvenți polari (de exemplu, apa) şi foarte mică în solvenți nepolari.

Aminoacizii sunt compuşi organici cu funcțiuni mixte. În molecula lor există o grupă carboxil, care conferă acestora proprietăți comune cu ale acizilor carboxilici (se pot transforma în esteri, cloruri acide, amide, nitrili) şi o grupă amino, cu proprietăți specifice aminelor (alchilare, acilare etc.).

Experimentează!

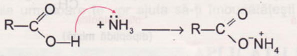
Solubilitatea aminoacizilor

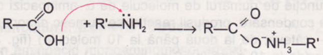
Aminoacid	Solvent	Mod de lucru
glicocol α–alanină valină etc.	apă sol. NaOH sol. HCl etanol cloroform turnesol	• Cântăreşte 0,2 g din fiecare aminoacid aflat în laborator (glicocol, alanină etc.) şi introdu-le în eprubete separate. • Adaugă câte 10 mL apă şi o picătură de soluție de turnesol, apoi agită şi observă gradul şi viteza de solubilizare şi variația culorii indicatorului. • Repetă operațiile folosind ca solvent acid clorhidric diluat, hidroxid de sodiu diluat, alcool etilic şi cloroform. • Soluțiile diluate de HCl şi NaOH se adaugă cu picătura pentru a observa variația culorii indicatorului. • Notează observațiile şi interpretează rezultatele.

EXTINDERE

Amintește-ți!

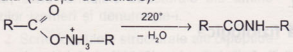
- Acizii carboxilici în reacție cu amoniacul sau cu aminele cedează protonul grupei carboxil care se fixează la dubletul de electroni al atomului de azot:





Reacția de acilare

Sarea aminei primare, prin deshidratare, conduce la amina acilată (reacție de acilare):



Exersează!

Scrie ecuațiile reacțiilor de acilare ale glicocolului cu acidul acetic și clorura de acetil.

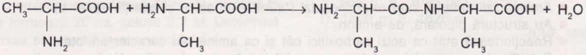
Reacția de condensare

Reacția biochimică de condensare între molecule identice sau diferite de aminoacizi cu formare de *peptide* și *proteine* reprezintă cea mai importantă proprietate a aminoacizilor naturali.

Din două molecule de aminoacid se obține o moleculă de *dipeptidă*, din trei molecule de aminoacid se obține o moleculă de *tripeptidă* ş.a.m.d.

Fiecare moleculă de aminoacid poate participa la reacția de formare a peptidelor atât cu grupa carboxil cât și cu grupa amino.

- Dacă la reacția de condensare participă numai moleculele aceluiași aminoacid, se obțin *peptide simple:*



$$\underset{NH_2}{CH_3-\underset{|}{CH}-COOH} + H_2N-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH \longrightarrow NH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH + H_2O$$

α–alanină α–alanină alanil-alanină (dipeptidă simplă)

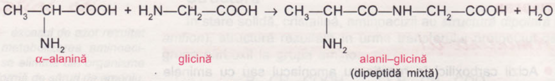
$H_2N-CH_2-COOH + H_2N-CH_2-COOH + H_2N-CH_2-COOH \rightarrow$

$\rightarrow H_2N-CH_2-CO-NH-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH + 2H_2O$

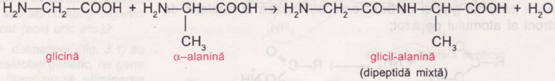
glicil–glicil–glicină

(tripeptidă simplă)

- Dacă la reacția de condensare participă molecule diferite de α–aminoacizi rezultă *peptide mixte:*



$$CH_3-\underset{\substack{|\\NH_2}}{CH}-COOH + H_2N-CH_2-COOH \rightarrow CH_3-\underset{\substack{|\\NH_2}}{CH}-CO-NH-CH_2-COOH + H_2O$$



$$H_2N-CH_2-COOH + H_2N-\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}-COOH \rightarrow H_2N-CH_2-CO-NH-\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}-COOH + H_2O$$

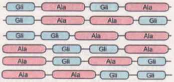


Fig. 3.2. Modelarea unor tetrapeptide (Ala – alanină, Gli – glicină).

În funcție de numărul de molecule de α–aminoacizi care participă la condensare, produșii reacției se numesc *oligopeptide* (gr. *oligos* – câteva; de la două până la 10 molecule) (fig. 3.2), *polipeptide* (de la 10 până la 50 de molecule) și *proteine* (de la 50 la 10 000 de molecule).

Prin hidroliză totală, oligopeptidele, polipeptidele și proteinele formează, prin scindarea legăturilor peptidice, α–aminoacizii din care au provenit.

Importanța fiziologică

α–Aminoacizii din proteine sunt, alături de grăsimi, zaharuri și vitamine, compuși cu importanță fiziologică.

α–Aminoacizii proveniți din proteinele din hrană sunt utilizați în organism, în primul rând, pentru a „construi" propriile sale proteine necesare creșterii, refacerii țesuturilor și sintezei de enzime și hormoni.

Excesul de aminoacizi introduși prin hrană sau cei proveniți din metabolismul normal al proteinelor sunt dezaminați (elimină amoniac). Amoniacul rezultat este eliminat sub formă de uree sau acid uric, iar restul organic este transformat în zaharuri sau în grăsimi, adică în „combustibili" din care se produce energie la nivelul arderii celulare.

Reține!

- În molecula peptidelor se găsește o grupă funcțională de tip *amidă*, $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-$, numită *grupă peptidică;* legătura CO—NH din această grupă poartă numele de *legătură peptidică*.

Concluzii

- Aminoacizii conțin în moleculă două tipuri de grupe funcționale: carboxil și amino.
- Aminoacizii naturali sunt α–aminoacizi (*sunt optic activi și aparțin seriei L).
- Au structură dipolară, de amfion.
- Reacționează atât ca acizi carboxilici cât și ca amine; au caracter amfoter.
- Soluțiile de aminoacizi se folosesc ca sisteme tampon (mențin *p*H-ul constant).
- Aminoacizii naturali sunt constituenți ai proteinelor.
- Prin hidroliza totală a proteinelor se obțin aproximativ 20 de α–aminoacizi.
- Aminoacizii care nu pot fi sintetizați de om și de animale și sunt introduși numai prin hrană se numesc aminoacizi esențiali, fiind indispensabili acestora.
- Prin condensarea aminoacizilor se obțin di-, tri-, tetra-, ...polipeptide.
- În molecula oligopeptidelor, a polipeptidelor și a proteinelor, unitățile de aminoacizi sunt unite printr-o legătură peptidică CO—NH, legătură care se rupe la hidroliza acestor compuși.

AUTOEVALUARE

Bifează în căsuțele următoare, dacă ai dobândit *competențele specifice* corespunzătoare:

☐ Să modelezi formulele structurale ale unor α–aminoacizi.
☐ Să clasifici aminoacizii, după diverse criterii.
☐ Să explici diferite proprietăți fizico-chimice ale α–aminoacizilor în corelație cu structura lor.
☐ Să modelezi ecuațiile reacțiilor de formare a unor peptide simple și mixte.
☐ Să aplici algoritmii specifici pentru rezolvarea de probleme de calcul sau situații-problemă.

Aplicațiile următoare te vor ajuta să-ți îmbunătățești performanțele:

APLICAȚII

Nomenclatură. Izomerie. Structură

1. Un aminoacid monoaminomonocarboxilic are compoziția procentuală: 40,45% C, 7,86% H, 15,73% N și restul oxigen.

Determină formula moleculară a aminoacidului; scrie formulele structurale ale aminoacizilor izomeri și denumește-i.

2. Scrie formulele structurale ale dipeptidelor care prin hidroliză formează valină și cisteină. Denumește aceste dipeptide.

Proprietăți fizico-chimice

3. 0,1 moli dintr-un aminoacid, care are șase atomi de carbon în moleculă, reacționează cantitativ cu 18,25 g de soluție HCl 20 %, respectiv, cu 100 mL soluție NaOH 2 *M*. Știind că aminoacidul conține numai grupe $—NH_2$ și —COOH, determină formula structurală a acestuia.

4. Un compus A cu două grupe amidice formează prin hidroliză 15 g de glicină și 8,9 g de α–alanină. Determină formulele structurale posibile ale lui A și masa de compus A hidrolizat.

5*. Acidul clorhidric, obținut la tratarea a 0,3 g aminoacid cu clorură de acetil, dizolvat în apă formează 20 mL soluție 0,2 *M*. Determină formula structurală a aminoacidului.

6. Peptida ocitocina este un hormon hipofizar și conține 6,35 % sulf. În structura oxitocinei sunt două resturi de cisteină. Determină masa molară a ocitocinei.

Probleme pentru concurs

7. Numărul de sarcini pozitive ale tetrapeptidei lisil–alanil–glicil–lisina la *p*H = 1 este:

A. 1; B. 2; C. 3; D. 4; E. 5.

(UMF, 1999)

8. Care dintre tripeptidele mixte următoare are același conținut procentual de C, H, O, N ca tripeptida simplă alanil–alanil–alanina:

A. glicil–alanil–serina;
B. glicil–valil–valina;
C. glicil–glicil–valina;
D. alanil–alanil–serina;
E. glicil–glicil–serina?

(UMF, 1991)

9. Prin hidroliza parțială a unei pentapeptide se formează un amestec ce conține: lisil–glicină, seril–valină, valil–lisină și valil–valină. Pentapeptida este:

A. lisil–valil–glicil–valil–serina;
B. seril–valil–valil–lisil–glicina;
C. valil–lisil–valil–seril–glicina;
D. seril–lisil–lisil–valil–glicina;
E. lisil–glicil–valil–valil–serina.

(UMF, 1995 și UMF, 2000)

10. Masa de soluție de $NaNO_2$ 20 % (în mediu acid) necesară pentru a dezamina 379,8 g amestec echimolecular de tripeptide mixte care dau la hidroliză lisină și α–alanină, este egală cu:

A. 966 g; B. 1035 g; C. 1250;
D. 1400 g; E. 1628 g.

(UMF, 1998)

11. Izomerul glutamil–asparagil–glicil–glicinei este:

A. asparagil–glicil–asparagil–alanina;
B. asparagil–glutamil–alanil–valina;
C. glutamil–alanil–glutamil–alanina;
D. glutamil–valil–asparagil–glicina;
E. asparagil–asparagil–alanil–alanina.

(UMF, 2001)

3.2.

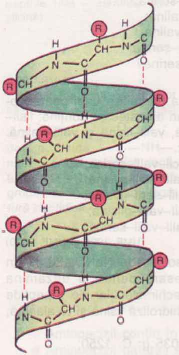
Proteine

Hemoglobină

NOȚIUNI FUNDAMENTALE

- proteine
- specificitate
- structură
- denaturare
- hidroliză
- rol fiziologic

Proteinele sunt polimeri naturali cu structură complexă, care prin hidroliză totală formează α–aminoacizi.



Fragmente de lanț proteic sub formă de elice.

Sunt componente de bază ale tuturor celulelor vii, alături de grăsimi (lipide), zaharide, vitamine, enzime, apă și săruri anorganice, formând împreună un sistem complex în cadrul căruia se petrec o serie de reacții chimice, care asigură reproducerea, dezvoltarea și funcționarea normală a ființelor vii.

Caracteristica cea mai importantă a proteinelor este *specificitatea:* proteinele diferitelor specii vegetale și animale se deosebesc între ele, fiecare proteină având un anumit rol. Există deosebiri chiar și între proteinele indivizilor din aceeași specie. Se apreciază că într-un corp animal există circa 100 000 de proteine specifice. Rolul fiziologic, precum și proprietățile fizice și chimice ale proteinelor sunt determinate, pe de o parte, de structura lor complexă, iar pe de altă parte, de caracterul de compuși macromoleculari. Fiecare macromoleculă de proteină este alcătuită din 50 până la 10 000 de unități de α–aminoacizi, unite prin legături peptidice.

Clasificare

1. După *solubilitatea în apă* și *în soluții de electroliți*, proteinele sunt:

- insolubile (fibroase);
- solubile (globulare).

2. După *produșii rezultați la hidroliza totală*, proteinele se clasifică în:

- proteine propriu-zise (dau prin hidroliză totală numai α–aminoacizi);
- proteine conjugate sau proteide (prin hidroliză totală se obține, pe lângă α–aminoacizi, și o altă substanță, care în structura proteinei apare ca *grupă prostetică).*

Proteinele insolubile sunt *proteine fibroase,* numite și *proteine de schelet* sau *scleroproteine*. Acestea se întâlnesc numai la om și la animale și au rolul de a conferi organelor rezistență mecanică sau protecție împotriva agenților exteriori. Cele mai importante proteine fibroase sunt: *colagenul* (din piele, oase, tendoane), *keratina* (din păr, lână, unghii, copite, coarne, pene) (fig. 3.3), *fibroina* (din mătasea naturală). În regnul vegetal nu se întâlnesc proteine de schelet, funcția acestora fiind îndeplinită de celuloză.

Proteinele fibroase nu sunt hidrolizate de enzimele implicate în digestie și deci nu au valoare nutritivă.

Proteinele solubile au însușiri fiziologice specifice și se subîmpart în *albumine*, solubile în apă, și *globuline*, solubile în soluții de electroliți. Exemple de proteine solubile: *albuminele* din ouă (fig. 3.4), *caseina* din lapte, *globulinele* și *albuminele din sânge* (hemoglobina, fibrinogenul), *proteinele din mușchi* (miogenul și miosina), *proteinele din cereale* (gluteina din grâu, zeina din porumb), *proteinele produse de bacterii și viruși* (antigeni) și care introduse în organismul animal determină sinteza de proteine de apărare (anticorpi), *nucleoproteidele*, componente ale celulelor vii, *enzimele, hormonii proteici* (insulina) (fig. 3.5) etc.

Din punctul de vedere al constituției, proteinele solubile fac parte, în cea mai mare parte, din categoria proteinelor conjugate, în care grupa prostetică poate fi o lipidă (lipoproteide), acid fosforic (fosfoproteide), un metal (metaloproteide), un acid nucleic (nucleoproteide).

Fig. 3.3. Keratina se găsește în pânza de păianjen și în blana animalelor.

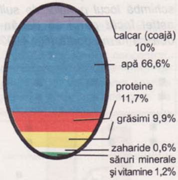


Fig. 3.4. Compoziția unui ou.

Biosinteza proteinelor

Este un proces complex la care participă cu rol esențial – nucleoproteidele și cu rol de biocatalizatori – enzimele.

Nucleoproteidele se găsesc în toate celulele vii și au rolul de a dirija sinteza unei anumite proteine după informațiile transmise de așa-numitul „cod genetic", care asigură transmiterea caracterelor ereditare.

Plantele utilizează pentru biosinteza proteinelor substanțe anorganice cu azot (azotați, săruri de amoniu etc.), care sunt extrase din sol. Unele bacterii din sol folosesc azotul din atmosferă pentru a sintetiza proteine.

Omul și animalele nu au capacitatea de a sintetiza proteine din substanțe anorganice și de aceea se hrănesc cu proteine de origine vegetală sau animală (fig. 3.6), pe care le hidrolizează în timpul digestiei, cu ajutorul enzimelor, până la aminoacizi; aceștia sunt utilizați în biosinteza proteinelor de care organismul respectiv are nevoie.

Sinteza proteinelor are loc permanent în organismele vii. Cele existente suferă continuu transformări biochimice și trebuie înlocuite.

Conținutul în proteine al unor produse animale și vegetale este foarte variat. De exemplu:
- carne de vită – 19 %;
- coarne, păr, mătase – 90-100 %;
- sânge – 20 %;
- lapte – 3 %;

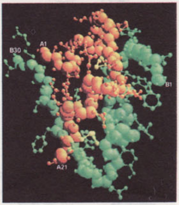


Fig. 3.5. Insulina este un hormon proteic secretat de pancreas (model molecular).

Fig. 3.6. Alimente cu un conținut bogat în proteine.

- ouă de pasăre – 12 %;
- făină de grâu – 10-14 %;
- porumb – 8 %;
- fasole soia – 36 %;
- ciuperci uscate – 30 %.

Organismul animal are capacitatea de a-şi constitui rezerve de grăsimi şi zaharuri, dar nu poate depozita proteine.

Structură. Proprietăţi

Structura şi forma spaţială a macromoleculelor proteice, deosebit de complexe, sunt determinate, în principal, de:

- natura şi numărul de unităţi de aminoacizi şi de ordinea (numită *secvenţă*) în care sunt aranjate unităţile de aminoacizi;
- interacţiile intramoleculare (în unele cazuri şi intermoleculare) dintre diferitele grupe funcţionale sau radicali de hidrocarbură care fac parte din macromolecula proteică.

Aceşti factori structurali asigură, pe de o parte, marea diversitate a proteinelor şi, pe de altă parte, specificitatea acestora.

Cele mai multe dintre proteine au formă de elice (spirală), aşa cum are α–keratina din păr, miosina din muşchi, fibroina din mătase.

Unele dintre aceste proteine, mai ales cele cu *formă globulară*, sunt alcătuite din mai multe catene polipeptidice înfăşurate asemănător firelor răsucite într-o funie.

Denaturarea proteinelor

Denaturarea proteinelor constă în modificarea, de obicei, ireversibilă, a formei lor spaţiale, naturale, în urma desfacerii unor legături (legăturile de hidrogen, de exemplu) din interiorul macromoleculei proteice. Aceste modificări se produc, fie sub acţiunea unor agenţi fizici (căldură, radiaţii, ultrasunete etc.), fie sub acţiunea unor agenţi chimici (soluţii de acizi, baze sau săruri, solvenţi organici etc.).

Dacă se încălzeşte albuşul de ou, care conţine în principal albumină, acesta se transformă din stare lichidă, limpede, solubilă în apă, într-o masă solidă, albă, insolubilă în apă (fig. 3.8). Desigur că procesul este ireversibil pentru că forma solidă, coagulată a albuşului, nu se mai poate transforma în forma iniţială.

Prin denaturare, proteinele cu activităţi fiziologice, cum sunt enzimele, hormonii, anticorpii, îşi pierd activitatea specifică.

FACULTATIV

Insulina este una dintre cele mai studiate proteine. Este formată din două catene polipeptidice unite între ele prin punţi disulfurice (—S—S—), având în total 51 de resturi de aminoacizi. Insulina este un hormon secretat de pancreas, care are rolul de a regla concentraţia glucozei în sânge şi de a o menţine în limite normale (0,1%).

Ştiai că...

➢ forma părului (drept sau ondulat) se datorează unor punţi (—S—S—) care leagă din loc în loc lanţul polipeptidic al keratinei?

➢ coafarea se realizează printr-un proces de reducere şi apoi oxidare prin care se schimbă locul punţilor de sulf astfel încât părul să dobândească forma dorită (fig. 4.7)?

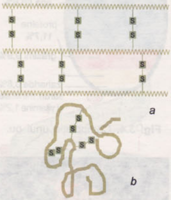


Fig. 3.7. Părul: *a* – drept; *b* – ondulat.

Fig. 3.8. Albuşul de ou îşi modifică aspectul şi proprietăţile prin încălzire.

Ştiai că...

➢ insulina a fost descoperită în extractul pancreatic de medicul român Nicolae C. Paulescu?

➢ o concentraţie mai mare în sânge de 0,1% glucoză înseamnă o deficienţă a metabolismului glucozei determinată de insuficienţa de insulină?

Experimentează!

Recunoaşterea proteinelor

Experimentul	Reactivi şi ustensile	Mod de lucru
Reacţia biuretului Proteinele formează cu sulfatul de cupru, în mediu bazic, combinaţii complexe colorate în violet sau albastru-violet.	• soluţie de proteină (de exemplu, albuş de ou sau gelatină) de concentraţie 0,5 - 1% • soluţie de sulfat de cupru 1% • soluţie de NaOH 40% • eprubetă	• Peste 3-4 picături de soluţie de proteină aflată într-o eprubetă adaugă 3-4 picături de NaOH 40% şi apoi 6-7 picături de sulfat de cupru 1%. După agitare apare o coloraţie violetă sau albastră-violet.
Reacţia xantoproteică Prin tratare cu acid azotic concentrat, proteinele dau o coloraţie galbenă, care se intensifică la adăugare de soluţie de NaOH sau de amoniac.	• soluţie de proteină 0,5-1% • acid azotic concentrat • soluţie de NaOH (sau de NH_3) 20% • eprubetă	• Într-o eprubetă introdu 3-5 picături de soluţie de proteină solubilă (albuş de ou sau gelatină) şi apoi 3-4 picături de acid azotic concentrat. Încălzeşte uşor, pe baie de apă, timp de 1-2 minute şi apoi răceşte. Vei observa apariţia unei coloraţii galbene, care prin adăugare de bază devine portocalie (fig. 3.9).

Importanţă fiziologică

Proteinele, denumite şi suportul vieţii, au însuşiri unice, neîntâlnite la alte clase de compuşi chimici. Au o mare varietate structurală, care asigură multitudinea de funcţii pe care le au în organismele vii.

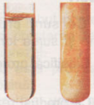


Fig. 3.9. Reacţia xantoproteică.

Concluzii

- Proteinele sunt componente ale tuturor celulelor vii.
- Au o mare varietate structurală.
- Specificitatea proteinelor determină rolul lor în organismele vii şi este condiţionată de structura lor.
- Sunt compuşi macromoleculari care conţin în fiecare macromoleculă între 50 şi 10 000 de unităţi de aminoacizi.
- Se clasifică în proteine solubile în apă sau soluţii de electroliţi şi proteine insolubile în aceşti solvenţi.
- Prin hidroliză totală – în prezenţă de acizi, baze sau enzime – se obţin amestecuri de α–aminoacizi, în cazul proteinelor propriu-zise, şi amestecuri de aminoacizi împreună cu o altă substanţă care apare ca grupă prostetică, în cazul proteinelor conjugate (proteide).
- Biosinteza proteinelor în plante utilizează substanţe anorganice cu azot.
- Omul şi animalele îşi sintetizează proteinele proprii din α–aminoacizii rezultaţi la hidroliza proteinelor vegetale şi animale procurate prin hrană.
- Structura proteinelor, foarte complexă, este determinată de secvenţa aminoacizilor şi de interacţiile intramoleculare şi chiar intermoleculare dintre grupele funcţionale şi radicalii de hidrocarbură grefaţi pe macromolecula proteică.
- Denaturarea constă în modificarea formei spaţiale a macromoleculelor proteinelor sub acţiunea unor agenţi fizici sau chimici şi implicit a proprietăţilor lor.

AUTOEVALUARE

Bifează în căsuţele următoare, dacă ai dobândit *competenţele specifice* corespunzătoare:

☐ Să clasifici proteinele în funcţie de mai multe criterii.
☐ Să defineşti termenii: proteine, specificitate, denaturare, rol fiziologic.
☐ Să enumeri cele mai importante proteine, indicând rolul lor.
☐ Să explici factorii care determină structura proteinelor.
☐ Să explici cauzele diversităţii şi specificităţii proteinelor.
☐ Să explici sintetic unele noţiuni de biosinteză a proteinelor în regnul vegetal, comparativ cu regnul animal.

Aplicaţiile următoare te vor ajuta să-ţi îmbunătăţeşti performanţele:

APLICAŢII

Întrebări

1. Ce sunt proteinele? Numeşte cinci proteine şi sursa lor.

2. Clasifică proteinele după criteriul solubilităţii.

3. Ce produşi rezultă la hidroliza proteinelor?

4. În ce constă specificitatea proteinelor?

5. Ce se modifică în procesul de denaturare a proteinelor?

Calcule stoechiometrice

6. Calculează masa de proteine din sânge, ştiind că un adult are 5,6 L sânge (ρ = 1,09 g/mL), iar proteinele se găsesc în sânge în procent de 20%.

7. Insulina, proteina eliberată de pancreas în scopul reglării conţinutului de glucoză în sânge, are masa molară aproximativ M = 5730 g/mol. Calculează câţi moli reprezintă două grame de insulină.

8. Transformă în grame procentele substanţelor componente ale unui ou care are masa 61 g (v. fig. 3.4).

Probleme pentru concurs

9. Care dintre afirmaţiile următoare este corectă:

A. Prin denaturarea proteinelor se modifică masa lor moleculară.

B. Unele proteine conţin în structură un singur tip de aminoacid.

C. Soluţia de glicocol acţionează ca sistem tampon.

D. La tratarea unei proteine cu acid azotic apare o coloraţie roşie.

E. Sulful din proteine se identifică cu reactiv Griess.

(UMF, 2001)

Teste complement grupat

10. Proteinele formează compuşi coloraţi prin:

1. reacţia biuretului;
2. reacţia xantoproteică;
3. reacţia cu acidul azotic;
4. reacţia cu Cu^{2+}.

(UMF, 2001)

11. Indică afirmaţiile corecte privind proteinele:

1. prin denaturare îşi pierd proprietăţile biochimice specifice;
2. prin denaturare eliberează α-aminoacizi;
3. nucleoproteidele au drept grupă prostetică un acid nucleic;
4. proteinele fibroase sunt solubile în soluţii de electroliţi.

(UMF, 1992)

TEST DE EVALUARE

Timp de lucru: 50 minute

I. Alege cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:

1. Moleculele aminoacizilor au structură ... și de aceea prezintă caracter amfoter (*nepolară/dipolară*).

2. Aminoacizii sunt ... în apă, deoarece au structură de amfion (*solubili/insolubili*).

3. α–Alanina și glicina prin condensare formează ... dipeptide mixte (*4/2*).

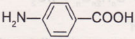
4. Aminoacizii care nu pot fi sintetizați de om și de animale și sunt introduși numai prin hrană se numesc ... (*naturali/esențiali*).

5. Procesul de modificare ireversibilă a formei spațiale a proteinelor în urma ruperii legăturilor de hidrogen se numește ... (*hidroliză/denaturare*).

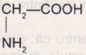
1,25 p

II. Scrie numărul de ordine al formulei structurale din coloana A, însoțit de o literă corespunzătoare denumirii din coloana B.

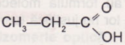
A

e ...1. 

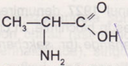
$H_2N-C_6H_4-COOH$

d ...2. 

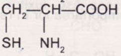
H_2N-CH_2-COOH

b ...3. 

CH_3-CH_2-COOH

f ...4. 

$CH_3-CH(NH_2)-COOH$

c 5. 

$HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$

B

a. β–alanină

b. acid propanoic

c. cisteină

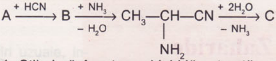
d. glicină

e. vitamina H'

f. α–alanină

1,25 p

III. Se dă schema de reacție:



$$A \xrightarrow{+HCN} B \xrightarrow[-H_2O]{+NH_3} CH_3-CH(NH_2)-CN \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} C$$

1. Știind că A este o aldehidă saturată cu formula $C_nH_{2n}O$ cu un conținut de 36,36% O, determină formulele structurale ale compușilor A, B, C.

2. Scrie formula structurală a uneia dintre tripeptidele mixte, care la hidroliza unui mol formează 2 moli de compus C și 1 mol de glicocol.

2,5 p

IV. Extractul obținut din lobul posterior al glandei hipofize produce creșterea tensiunii arteriale prin inhibarea diurezei.

Acest efect fiziologic este produs de o nonapeptidă numită oxitocină.

1. Știind că la hidroliza unui mol de oxitocină se formează 2 moli de cisteină și că procentul de sulf din această peptidă este 6,35%, calculează masa moleculară a acesteia.

2. La hidroliza oxitocinei rezultă, alături de alți α–aminoacizi, glicină și cisteină. Scrie ecuațiile reacțiilor dintre glicină și cisteină în urma cărora rezultă dipeptide mixte.

2,5 p

V. Completează tabelul următor:

Proteină	Solubilitate în apă	Sursă de proveniență
Colagen		
		păr, pene, unghii
Miogen		
		porumb

1,5 p
1 p din oficiu

3.3.

Zaharide

α–Glucoză **β–Fructoză**

NOȚIUNI FUNDAMENTALE

- **monozaharide/glucoză, fructoză**
- **dizaharide/zaharoză**
- **polizaharide/amidon, celuloză**
- **anomerie**
- **condensare**
- **hidroliză enzimatică**

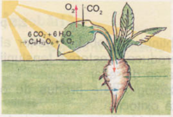

O_2
CO_2
$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$

Fig. 3.10. Zaharidele se obțin prin fotosinteză.

Zaharidele sunt compuşi naturali deosebit de importanți pentru toate viețuitoarele. Ele intră în compoziția celulelor vii şi sunt, alături de proteine, grăsimi, vitamine şi unele săruri minerale, principalii factori în hrana oamenilor şi a animalelor.

Zaharidele sunt prezente în plantele verzi ca produşi ai reacției de fotosinteză (fig. 3.10), proces complex, care poate fi schematizat astfel:

$$nCO_2 + nH_2O \xrightarrow[\text{(clorofilă)}]{\text{energie solară}} C_nH_{2n}O_n + nO_2$$

Zaharidele se mai numesc:

- *glucide* (gr. *glykos* – dulce), deoarece multe dintre ele au gust dulce (glucoza, fructoza, zaharoza etc.);
- *hidrați de carbon,* denumire improprie, pentru că, deşi majoritatea compuşilor din această clasă au formula moleculară $C_n(H_2O)_n$, sunt şi excepții, iar proprietățile lor nu justifică termenul de hidrați ai carbonului.

Deşi Comisia IUPAC propunea în anul 1927 denumirea de glucide, acest termen se foloseşte mai ales în biochimie, în chimia organică fiind generalizat termenul de *zaharide* (gr. *sakcharon* şi lat. *saccharum* – zahăr).

Zaharidele se clasifică în funcție de comportarea lor în reacția de hidroliză:

- *monozaharide* – nu hidrolizează;
- *oligozaharide* (gr. *oligos* – puțin) – formează prin hidroliza unei molecule două până la zece molecule de monozaharide;
- *polizaharide* (polimeri naturali) – formează prin hidroliza unei macromolecule mai mult de zece molecule de monozaharide.

Reacția de hidroliză a oligozaharidelor şi a polizaharidelor are loc în prezența acizilor minerali tari sau sub acțiunea enzimelor.

$$\underset{\text{oligo- sau polizaharide}}{(M)_n} \xrightarrow{\text{hidroliză}} \underset{\text{monozaharide}}{nM}$$

Monozaharide

Monozaharidele sunt compuşi organici cu funcţiuni mixte care au în moleculă o grupă funcţională carbonil (aldehidă sau cetonă) şi mai multe grupe funcţionale hidroxil, grefate pe o catenă hidrocarbonată saturată, normală.

Nomenclatură. Clasificare

De obicei, pentru zaharide se folosesc denumiri uzuale, inspirate din numele produselor naturale din care au fost izolate iniţial, care au sufixul *-oză*: glucoză, fructoză etc.; denumirile IUPAC se utilizează mult mai rar.

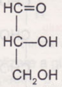
Monozaharidele se clasifică în funcţie de natura grupei carbonil şi a numărului de atomi de carbon din moleculă (tab. 3.2).

Tabelul 3.2

Clasificarea monozaharidelor

După natura grupei carbonil	După numărul atomilor de carbon din moleculă				
	3	4	5	6	7
aldehidică ⇒ aldoze	trioză	tetroză	pentoză	hexoză	heptoză
cetonică ⇒ cetoze		tetruloză	pentuloză	hexuloză	heptuloză

De exemplu, cea mai simplă monozaharidă, glicerinaldehida, este o aldotrioză, deoarece conţine grupa formil (—CH=O), specifică aldehidelor, şi o catenă de trei atomi de carbon:



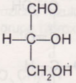
$$\begin{array}{c} HC{=}O \\ | \\ HC{-}OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

glicerinaldehidă (aldotrioză)

EXTINDERE

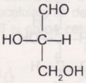
Izomerie optică

Monozaharidele sunt compuşi *optic activi*, având atomi de carbon chirali (asimetrici) în moleculă. Astfel, aldehida glicerică (glicerinaldehida), singurul compus care nu se denumeşte folosind sufixul *-oză*, specific zaharidelor, prezintă 2 enantiomeri:



$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ H{-}C{-}OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

D (+)



$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ HO{-}C{-}H \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

L (–)

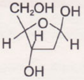
Aldozele şi cetozele care conţin *grupa alcool secundar* cea mai depărtată de grupa carbonil orientată *spre dreapta* fac parte din seria D. Glucidele în care această grupă hidroxil este orientată spre stânga formează seria L. De aceea, cei doi enantiomeri ai glicerinaldehidei fac parte din serii diferite.

Aminteşte-ţi!

● Compuşii organici cu funcţiuni mixte conţin în moleculă grupe funcţionale diferite. De exemplu:
– alcool şi aldehidă ⇒ hidroxialdehidă;
– alcool şi cetonă ⇒ hidroxicetonă.

Observă!

- Dacă de un atom de carbon nu se leagă oxigen, denumirea glucidei conține prefixul *desoxi-*.



Desoxiriboza

Fig. 3.11. Mierea de albine conține glucoză și fructoză.

Amintește-ți!

- Numărul maxim de stereoizomeri optici care corespund la *n* centri chirali este egal cu 2^n.
- Aldehidele și cetonele cu același număr de atomi de carbon în moleculă sunt *izomeri de poziție*.

Observă!

- În formulele de proiecție Fischer, grupa carbonil ocupă prima poziție (în cazul aldozelor) și poziția 2 (în cazul cetozelor).

Stare naturală

Cele mai răspândite monozaharide din natură sunt pentozele și hexozele. Dintre pentoze o deosebită importanță o au *riboza* ($C_5H_{10}O_5$) și *desoxiriboza* ($C_5H_{10}O_4$), componente ale acizilor nucleici din plasma tuturor celulelor vii, numiți acizi ribonucleici (ARN) și, respectiv, acizi desoxiribonucleici (ADN), cu rol esențial în biosinteza proteinelor.

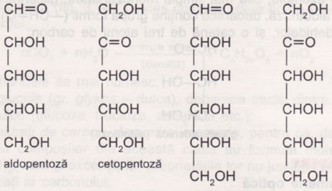
Glucoza ($C_6H_{12}O_6$) este o aldohexoză existentă în stare liberă în fructe (de exemplu, în struguri), în nectarul florilor, de unde este culeasă împreună cu *fructoza* ($C_6H_{12}O_6$), o cetohexoză, de către albine și depozitată în faguri, sub formă de miere (fig. 3.11).

În procesul complex al fotosintezei, glucoza se condensează cu ea însăși sau cu alte monozaharide dând naștere la di-, tri-, ..., polizaharide.

Glucoza se obține prin hidroliza unor dizaharide (zaharoză, maltoză, celobioză, lactoză) sau a unor polizaharide (amidon, celuloză, glicogen).

Structură

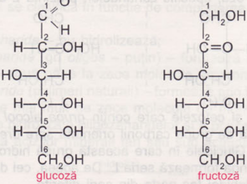
Moleculele monozaharidelor pot fi reprezentate prin *formule plane* aciclice:



$$
\begin{array}{cccc}
\mathrm{CH{=}O} & \mathrm{CH_2OH} & \mathrm{CH{=}O} & \mathrm{CH_2OH} \\
| & | & | & | \\
\mathrm{CHOH} & \mathrm{C{=}O} & \mathrm{CHOH} & \mathrm{C{=}O} \\
| & | & | & | \\
\mathrm{CHOH} & \mathrm{CHOH} & \mathrm{CHOH} & \mathrm{CHOH} \\
| & | & | & | \\
\mathrm{CHOH} & \mathrm{CHOH} & \mathrm{CHOH} & \mathrm{CHOH} \\
| & | & | & | \\
\mathrm{CH_2OH} & \mathrm{CH_2OH} & \mathrm{CHOH} & \mathrm{CHOH} \\
 & & | & | \\
 & & \mathrm{CH_2OH} & \mathrm{CH_2OH}
\end{array}
$$

aldopentoză cetopentoză aldohexoză cetohexoză

Structura aciclică a moleculelor de glucoză și fructoză (izomeri de poziție) poate fi redată prin următoarele formule plane (formule de tip Fischer):



$$
\begin{array}{ccc}
\overset{1}{\mathrm{C}}\mathrm{(=O)H} & \qquad & \overset{1}{\mathrm{C}}\mathrm{H_2OH} \\
\mathrm{H-}\overset{2}{\mathrm{C}}\mathrm{-OH} & & \overset{2}{\mathrm{C}}\mathrm{{=}O} \\
\mathrm{HO-}\overset{3}{\mathrm{C}}\mathrm{-H} & & \mathrm{HO-}\overset{3}{\mathrm{C}}\mathrm{-H} \\
\mathrm{H-}\overset{4}{\mathrm{C}}\mathrm{-OH} & & \mathrm{H-}\overset{4}{\mathrm{C}}\mathrm{-OH} \\
\mathrm{H-}\overset{5}{\mathrm{C}}\mathrm{-OH} & & \mathrm{H-}\overset{5}{\mathrm{C}}\mathrm{-OH} \\
\overset{6}{\mathrm{C}}\mathrm{H_2OH} & & \overset{6}{\mathrm{C}}\mathrm{H_2OH}
\end{array}
$$

glucoză fructoză

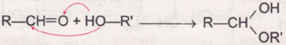
EXTINDERE

Glucoza este una dintre cele 16 aldohexoze stereoizomere (4 atomi de carbon chirali), iar fructoza una dintre cele 8 cetohexoze stereoizomere (3 atomi de carbon chirali).

Glucoza şi fructoza aparţin seriei D.

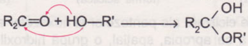
Structura ciclică a monozaharidelor

Prin adiţia alcoolilor la compuşi carbonilici se formează semiacetali şi, respectiv, semicetali:



$$R-CH{=}O + HO-R' \longrightarrow R-CH\begin{matrix}OH\\OR'\end{matrix}$$

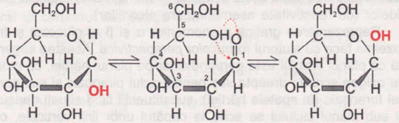
aldehidă alcool semiacetal



$$R_2C{=}O + HO-R' \longrightarrow R_2C\begin{matrix}OH\\OR'\end{matrix}$$

cetonă alcool semiacetal

În cazul glucozei, formarea *semiacetalilor ciclici*, în urma reacţiei de adiţie intramoleculară a grupei hidroxil din poziţia 5 la grupa carbonil, este reprezentată de următoarea schemă:



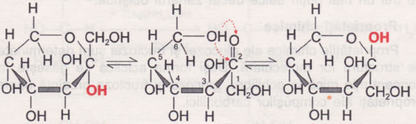
α–glucopiranoză (anomer α) *p.t.* = 146°C

glucoză (forma aciclică)

β–glucopiranoză (anomer β) *p.t.* = 150°C

În urma reacţiei de ciclizare a glucozei rezultă doi stereoizomeri, numiţi *anomeri* α şi, respectiv, β, iar ciclul format din 5 atomi de carbon şi unul de oxigen se numeşte piranozic (de la *piran* – un compus heterociclic). În soluţie apoasă se stabileşte un echilibru între cei doi anomeri, care pot trece unul în celălalt numai prin intermediul formei aciclice. La echilibru, raportul dintre cei doi anomeri ai glucozei este de 36 % anomer α şi 64 % anomer β (forma aciclică se găseşte în concentraţie foarte mică). Cei doi anomeri se pot obţine în stare pură din amestecul de echilibru, prin cristalizare din apă (anomerul α) sau din acid acetic (anomerul β).

În stare liberă, fructoza are, de asemenea, o structură ciclică (forma piranozică), rezultată în urma aceluiaşi tip de adiţie intramoleculară între grupa hidroxil din poziţia 6 şi grupa cetonă din poziţia 2:



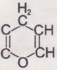
α–fructopiranoză (anomer α)

fructoză (forma aciclică)

β–fructopiranoză (anomer β)

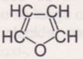
Observă!

- **Grupele OH situate în *dreapta* în formulele aciclice plane se scriu *dedesubtul* planului ciclului, iar cele situate în stânga, deasupra planului.**

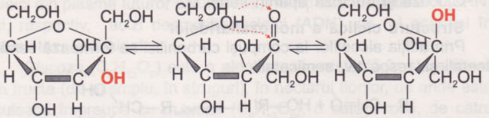


Piran

În zaharoză (o dizaharidă care prin hidroliză dă un amestec de glucoză şi fructoză), molecula fructozei conţine un ciclu format din patru atomi de carbon şi unul de oxigen, numit ciclu furanozic (de la furan – un compus heterociclic):



Furan



α–fructofuranoză (anomer α) fructoză (forma aciclică) β–fructofuranoză (anomer β)

Reacţiile de ciclizare ale pentozelor şi hexozelor au loc datorită posibilităţii de a se apropia, spaţial, o grupă hidroxil din poziţia 5 sau 6 de grupa carbonil. În urma acestei reacţii se formează un nou atom de carbon chiral şi o nouă grupă hidroxil, denumită *hidroxil glicozidic* (reprezentat cu litere îngroşate în formulele ciclice) cu reactivitate mai mare decât celelalte grupe OH din molecula zaharidelor (cu reactivitate asemănătoare alcoolilor).

Reprezentarea grafică a anomerilor α şi β ai glucozei şi fructozei se face cu ajutorul *formulelor perspectivice*. Acestea sugerează că planul ciclului este perpendicular pe planul hârtiei, cu atomul de oxigen scris în dreapta sus pentru ciclul piranozic şi sus pentru cel furanozic (în spatele hârtiei); substituenţii fiind situaţi deasupra şi sub planul ciclului se scriu la capătul unor linii verticale, care reprezintă legăturile acestora cu atomii de carbon din ciclu.

Anomerii α ai glucozei şi fructozei au hidroxilul glicozidic orientat de aceeaşi parte cu hidroxilul din poziţia 4, iar cei β au hidroxilul glicozidic şi cel din poziţia 4, situaţi de o parte şi de alta a planului ciclului.

Știai că...

- *formulele perspectivice au fost propuse de W.N. Haworth, chimist englez, distins cu premiul Nobel, în anul 1937, pentru cercetări privind vitamina C?*

Proprietăţi fizice

Glucoza şi fructoza sunt substanţe cristalizate, incolore, uşor solubile în apă, greu solubile în solvenţi organici (alcool, eter, benzină); nu pot fi distilate, deoarece se descompun. Aceste proprietăţi sunt o consecinţă a existenţei în moleculele lor a unui număr mare de grupe hidroxil capabile să formeze legături de hidrogen atât între ele cât şi cu moleculele de apă.

Fructoza este cea mai dulce dintre zaharide, iar glucoza este de trei ori mai puţin dulce decât zahărul obişnuit.

Amintește-ți!

● Alcoolii polihidroxilici (etilenglicolul, glicerina etc.):

– sunt uşor solubili în apă datorită legăturilor de hidrogen care se stabilesc între moleculele lor şi cele de apă;

– au temperaturi de fierbere ridicate, datorită asocierii moleculelor lor prin legături de hidrogen.

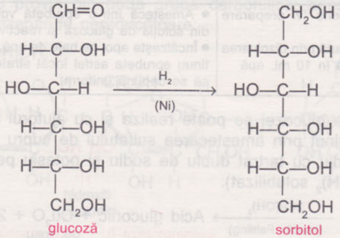
Proprietăţi chimice

Proprietăţile chimice ale glucozei şi fructozei sunt determinate de structura lor moleculară. Deşi forma aciclică se găseşte în concentraţie mică la echilibru, glucoza şi fructoza prezintă unele proprietăţi ale compuşilor carbonilici.

EXTINDERE

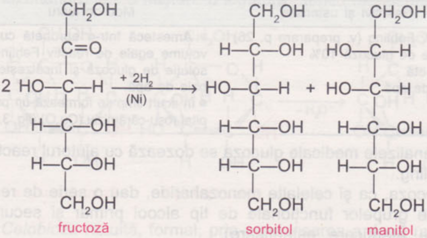
Reacția de reducere cu hidrogen

Prin reducerea catalitică sau cu alți agenți reducători ai glucozei se obține un alcool polihidroxilic, numit *sorbitol:*



CH=O
H—C—OH
HO—C—H
H—C—OH
H—C—OH
CH₂OH
H₂
(Ni)
CH₂OH
H—C—OH
HO—C—H
H—C—OH
H—C—OH
CH₂OH
glucoză
sorbitol

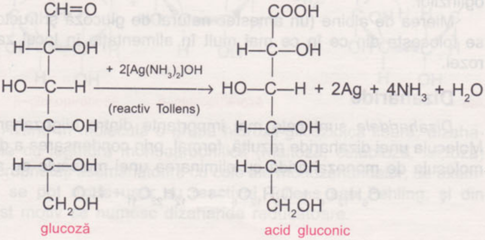
Prin reducerea fructozei se obține amestecul echimolecular al doi polialcooli stereoizomeri, deoarece se formează un nou centru chiral la carbonul din poziția doi:



CH₂OH
C=O
2 HO—C—H
H—C—OH
H—C—OH
CH₂OH
+ 2H₂
(Ni)
CH₂OH
H—C—OH
HO—C—H
H—C—OH
H—C—OH
CH₂OH
+
CH₂OH
HO—C—H
HO—C—H
H—C—OH
H—C—OH
CH₂OH
fructoză
sorbitol
manitol

Reacția de oxidare

Fiind o aldohexoză, glucoza are proprietăți reducătoare asemănătoare aldehidelor; se oxidează cu agenți oxidanți blânzi (reactiv Tollens sau cu reactiv Fehling) pentru a nu fi oxidate și grupele hidroxil:



CH=O
H—C—OH
HO—C—H
H—C—OH
H—C—OH
CH₂OH
+ 2[Ag(NH₃)₂]OH
(reactiv Tollens)
COOH
H—C—OH
HO—C—H + 2Ag + 4NH₃ + H₂O
H—C—OH
H—C—OH
CH₂OH
glucoză
acid gluconic

Amintește-ți!

- Prin reducerea aldehidelor se obțin alcooli primari:

$R—CH=O + H_2 \rightarrow R—CH_2OH$

- Oxidarea aldehidelor conduce la acizi carboxilici:

$R—CH=O + [O] \rightarrow R—COOH$

Știai că...

> în același mod se argintează globurile pentru bradul de Crăciun și alte obiecte din sticlă, de exemplu, oglinzile (fig. 3.12)?

Fig. 3.12. Oglinda de argint.

Ştiai că...

- *sarea de calciu a acidului gluconic, gluconatul de calciu, se utilizează ca medicament pentru persoanele cu deficit de calciu în organism?*
- *în regnul animal şi la om glucoza se găseşte în sânge în concentraţie de 0,06-0,1%? Scăderea concentraţiei sub 0,06 % produce tulburări grave, iar creşterea concentraţiei peste 0,1 % arată că organismul suferă de diabet.*

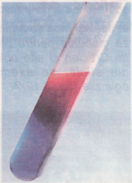


Fig. 3.13. Oxidarea glucozei cu reactiv Fehling.

Fig. 3.14. Glucoza administrată în scop terapeutic furnizează energia necesară metabolismului.

Experimentează!

Obţinerea oglinzii de argint

Reactivi şi ustensile	Mod de lucru
• reactiv Tollens (v. preparare p. 26) • soluţie obţinută prin dizolvarea a 1 g glucoză în 10 mL apă	• Amestecă într-o eprubetă volume egale din soluţia de glucoză şi reactiv Tollens. • Încălzeşte apoi pe baie de apă, rotind continuu eprubeta astfel încât stratul de argint să se depună uniform.

Oxidarea glucozei se poate realiza şi cu ajutorul reactivului Fehling (obţinut prin amestecarea sulfatului de cupru şi hidroxidului de sodiu cu tartrat dublu de sodiu şi potasiu pentru a se forma $Cu(OH)_2$ solubilizat):

$$\text{Glucoză} \xrightarrow[\text{(reactiv Fehling)}]{2Cu(OH)_2} \text{Acid gluconic} + \underset{\text{pp. roşu}}{Cu_2O} + 2H_2O$$

Experimentează!

Oxidarea glucozei cu reactiv Fehling

Reactivi şi ustensile	Mod de lucru
• reactiv Fehling (v. preparare p. 26) • soluţie de glucoză 10% • eprubetă • baie de apă	• Amestecă într-o eprubetă curată volume egale de reactiv Fehling şi soluţie de glucoză şi încălzeşte pe baie de apă. • În scurt timp se formează un precipitat roşu-cărămiziu (Cu_2O) (fig. 3.13).

În analizele medicale glucoza se dozează cu ajutorul reactivului Fehling.

Glucoza, ca şi celelalte monozaharide, dau o serie de reacţii datorate grupelor funcţionale de tip alcool primar şi secundar (oxidare, eterificare, esterificare).

Utilizări

Glucoza este utilizată în medicină în cazuri de malnutriţie, hipoglicemie, ca diuretic etc. (fig. 3.14).

Se utilizează, în locul zahărului, în alimentaţie şi la fabricarea oglinzilor.

Mierea de albine (un amestec natural de glucoză şi fructoză) se foloseşte din ce în ce mai mult în alimentaţie în locul zaharozei.

Dizaharide

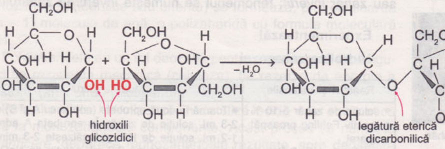
Dizaharidele sunt cele mai importante dintre oligozaharide. Molecula unei dizaharide rezultă, formal, prin condensarea a două molecule de monozaharidă cu eliminarea unei molecule de apă:

$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

EXTINDERE

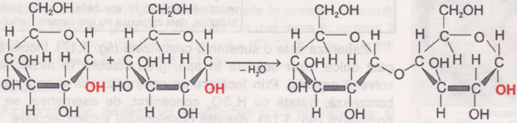
Eliminarea apei între două molecule identice sau diferite, se face în două moduri:

- între două grupe hidroxil – glicozidice, rezultând o *legătură* eterică, numită *dicarbonilică,* pentru că cele două grupe hidroxil-glicozidice provin din două grupe carbonilice; acestea se mai numesc dizaharide nereducătoare:



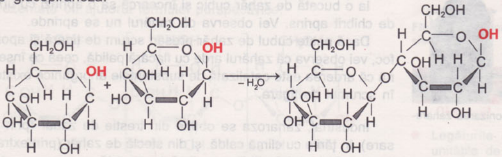
hidroxili glicozidici
legătură eterică dicarbonilică
$-H_2O$
α–glucopiranoză
β–fructofuranoză
zaharoză

- între o grupă hidroxil-glicozidică a unei molecule de monozaharidă şi o grupă hidroxil, de tip alcool, a celeilalte molecule de monozaharidă, luând naştere o *legătură* eterică *monocarbonilică:*



$-H_2O$
α–glucopiranoză
α–glucopiranoză
maltoză

Celobioza rezultă, formal, prin condensarea a două molecule de β–glucopiranoză:



$-H_2O$
β–glucopiranoză
β–glucopiranoză
celobioză

Având în moleculă o grupă hidroxil-glicozidică liberă, dizaharidele cu legătură monocarbonilică (maltoză, celobioză, lactoză) au proprietăţi asemănătoare cu cele ale monozaharidelor; de exemplu, se pot oxida uşor cu reactivul Tollens sau Fehling, şi din acest motiv se numesc dizaharide reducătoare.

Exersează!

Scrie ecuaţia reacţiei de hidroliză a zaharozei.

Fig. 3.15. Sfeclă de zahăr.

Fig. 3.16. Trestie de zahăr.

Fig. 3.17. Varietăți de zahăr.

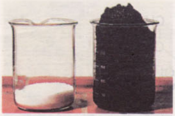


Fig. 3.18. Carbonizarea zahărului.

Zaharoza (zahărul obişnuit) este dizaharida cea mai răspândită în natură. Se găseşte, în cantități mici, în toate plantele, ca produs al fotosintezei. În cantitate mai mare se găseşte în pepenele galben, în morcov, în seva de arțar şi de mesteacăn şi mai ales în sfecla (fig. 3.15) şi trestia de zahăr (fig. 3.16).

Prin hidroliza zaharozei se obține un amestec echimolecular de glucoză şi fructoză, cunoscut sub numele de *miere artificială* sau *zahăr invertit*; fenomenul se numeşte invertirea zahărului.

Experimentează!

Hidroliza zaharozei

Reactivi şi ustensile	Mod de lucru
• soluție de zahăr 5-10 % • reactiv Fehling proaspăt preparat • soluție de HCl 5 % • soluție de NaOH 5 %	• Toarnă în două eprubete (notate cu A şi B) câte 2-3 mL soluție de zahăr. În eprubeta A adaugă 1-2 mL soluție de HCl şi încălzeşte 2-3 minute; după răcire, adaugă 2-3 mL soluție de NaOH. • În ambele eprubete adaugă apoi câteva picături de reactiv Fehling şi încălzeşte pe baie de apă. • Observă că numai în eprubeta A se formează precipitat roşu-cărămiziu de Cu_2O, deoarece zaharoza a hidrolizat în prezența acidului clorhidric, iar glucoza rezultată, alături de fructoză, a redus reactivul Fehling; în eprubeta B nu a avut loc hidroliza, deci zaharoza nu are caracter reducător.

Zaharoza este o substanță cristalizată (fig. 3.17), incoloră, cu gust dulce, uşor solubilă în apă, greu solubilă în alcool şi alți solvenți organici. Prin încălzire se caramelizează şi apoi se carbonizează; tratată cu H_2SO_4 concentrat, de asemenea, se carbonizează (fig. 3.18), datorită deshidratării intramoleculare.

Experimentează!

Arderea zahărului

Ia o bucată de zahăr cubic şi încearcă să o aprinzi cu un băț de chibrit aprins. Vei observa că zahărul nu se aprinde.

Dacă peste cubul de zahăr presari scrum de țigară şi apoi dai foc, vei observa că zahărul arde cu flacără palidă, ceea ce înseamnă că arderea este catalizată de substanțele anorganice existente în scrumul de țigară.

Industrial, zaharoza se obține din trestie de zahăr (prin presare), în țările cu climă caldă, şi din sfeclă de zahăr (prin extracție cu apă fierbinte) în țările cu climă temperată.

Schema tehnologică de obținere a zahărului din sfecla de zahăr este prezentată în figura 3.19.

Polizaharide

Polizaharidele sunt compuşi macromoleculari mult răspândiţi în natură, mai ales în plante, ca produşi ai procesului de fotosinteză.

Macromoleculele polizaharidelor sunt formate dintr-un număr mare de unităţi de monozaharidă, în special glucoză, unite între ele prin legături eterice. Astfel, prin condensarea a *n* molecule de monozaharidă (identice sau diferite) se formează, prin eliminarea a (*n* – 1) molecule de apă, o polizaharidă cu formula moleculară $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Polizaharidele au un rol deosebit pentru organismele vii, asigurând fie rezistenţa mecanică (celuloza), fie rezerva de energie a acestora (amidonul, glicogenul).

Polizaharidele hidrolizează în cataliză acidă sau enzimatică până la monozaharidele componente. Acest proces se numeşte *zaharificare*, deoarece monozaharidele rezultate, spre deosebire de polizaharide, au gust dulce.

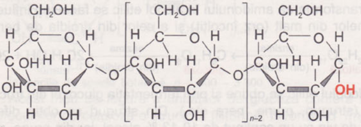
Amidonul

Amidonul este răspândit în tot regnul vegetal, fiind polizaharida de rezervă cea mai importantă. Ia naştere în procesul de fotosinteză *în frunzele verzi şi formează depozite în seminţe, tuberculi,* fructe, sub formă de granule. Conţinutul cel mai mare în amidon îl au boabele de orez (62-82 %), de grâu (57-75 %), de porumb (65-72%) şi tuberculii de cartofi (14-25%).

Structura

Amidonul este, de fapt, un amestec de două polizaharide, şi anume: *amiloza* (10-20 %), care formează miezul granulei şi *amilopectina* (80-90 %), care se găseşte în învelişul granulei sub formă de spirală (fig. 3.20).

Structura neramificată a macromoleculei de amiloză poate fi reprezentată cu ajutorul formulei perspective:



În funcţie de specia botanică în care se găseşte, *n* = 300–1200.

Macromolecula amilopectinei are o structură ramificată, mai complexă, cu valori ale lui *n* cuprinse între 6 000 – 36 000. Cele două componente ale amidonului se comportă diferit în reacţia cu iodul: amiloza dă o coloraţie albastru-indigo intens, în timp ce amilopectina se colorează mult mai slab în violaceu-purpuriu. Reacţia cu iodul este o reacţie de recunoaştere a amidonului.

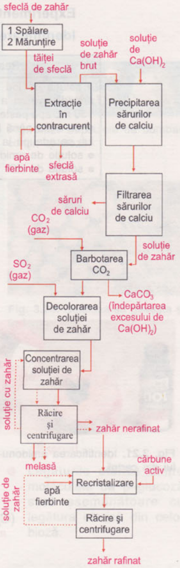

sfeclă de zahăr
1 Spălare
2 Mărunţire
tăiţei de sfeclă
soluţie de zahăr brut
soluţie de Ca(OH)₂
Extracţie în contracurent
Precipitarea sărurilor de calciu
apă fierbinte
sfeclă extrasă
Filtrarea sărurilor de calciu
săruri de calciu
CO₂ (gaz)
soluţie de zahăr
Barbotarea CO₂
SO₂ (gaz)
CaCO₃ (îndepărtarea excesului de Ca(OH)₂)
Decolorarea soluţiei de zahăr
Concentrarea soluţiei de zahăr
soluţie cu zahăr
Răcire şi centrifugare
zahăr nerafinat
melasă
cărbune activ
Recristalizare
apă fierbinte
soluţie de zahăr
Răcire şi centrifugare
zahăr rafinat

Fig. 3.19. Obţinerea zahărului din sfeclă.

Observă!

- Legăturile eterice dintre unităţile de glucoză sunt asemănătoare cu cea din maltoză.

Fig. 3.20. Structura amidonului (model).

Experimentează!

Identificarea amidonului

Reactivi şi ustensile	Mod de lucru
• soluție de iod în iodură de potasiu obținută prin dizolvarea a 6 g de iodură de potasiu în 150 mL apă peste care se adaugă treptat 2,5 g I_2 şi se agită până la dizolvarea completă a iodului; se adaugă la sfârşit încă 50 mL apă • soluție de amidon 1 % în apă • soluție de HCl 1 *M*	• Introdu într-o eprubetă 1 mL soluție de amidon 1 % peste care adaugă HCl 1 *M*, până la *p*H acid şi apoi două-trei picături de soluție de iod în iodură de potasiu. Apare o colorație albastră. Experiența poate fi făcută şi cu un cartof tăiat în două; pe suprafața tăieturii se picură 1-2 picături din soluția de iod în iodură de potasiu (fig. 3.21).

Proprietăți fizico-chimice

Amidonul se prezintă ca o pulbere albă, insolubilă în apă rece. La 90°C, granulele de amidon se umflă şi apoi se sparg în prezența apei, formând un gel, numit *coca* sau *clei* de amidon. De precizat că numai amilopectina formează cocă. Coca necesară fabricării pâinii, pastelor făinoase şi a altor produse de panificație şi patiserie se prepară din făină obținută din cereale (grâu) şi apă, la temperatura camerei.

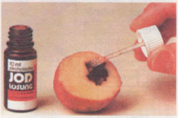


Fig. 3.21. Identificarea amidonului din cartof.

Prin hidroliză parțială, în cataliză acidă sau enzimatică, amidonul se transformă într-un sirop alcătuit din *dextrine* (polizaharide cu mase molare mai mici decât ale amidonului), *maltoză* (dizaharidă) şi *glucoză*. Acest sirop se foloseşte la îndulcirea produselor de cofetărie.

Amidonul joacă un rol important în alimentația omului şi a animalelor, deoarece prin hidroliză enzimatică formează glucoza, utilizată ca sursă de energie necesară proceselor vitale proprii. Excesul de glucoză este transformat în glicogen (polizaharidă de rezervă pentru om şi animale):

$$\underset{\text{amidon}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \longrightarrow \underset{\text{glucoză}}{nC_6H_{12}O_6} \xrightarrow{+\,6nO_2} 6nCO_2 + 6nH_2O + \text{energie}$$

$$\downarrow$$

$$\underset{\text{glicogen}}{(C_6H_{10}O_5)_m}$$

Transformarea amidonului în alcool etilic se face sub influența enzimelor din malț (orz încolțit) şi a celor din drojdia de bere:

$$\underset{\text{amidon}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow[\text{(din malț)}]{\text{enzime}} \underset{\text{maltoză}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow[\text{(din drojdie)}]{\text{enzime}} \underset{\text{glucoză}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow[\text{(din drojdie)}]{\text{enzime}} 2\underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH} + 2CO_2$$

Alcoolul etilic se obține şi prin fermentația glucozei din fructele dulci (struguri, prune, pere etc.). Din struguri se obțin diferite soiuri de vin cu un conținut de 10-13 % alcool, iar din prune, pere şi alte fructe se obțin diferite băuturi alcoolice cu 25 – 42% alcool.

Utilizări

Amidonul se utilizează ca apret, în industria textilă, şi ca material de suport, în industria medicamentelor.

Cantități mari de amidon se folosesc în industria berii şi a alcoolului etilic.

EXTINDERE

Glicogenul $(C_6H_{10}O_5)_n$

Glicogenul este polizaharida de rezervă a omului şi a animalelor. Macromoleculele de glicogen sunt alcătuite, ca şi amidonul, din unităţi de α–glucopiranoză, având o structură ramificată asemănătoare amilopectinei. Este sintetizat în ficat, din glucoza introdusă în organism ca atare sau sub formă de amidon.

Se depozitează în ficat şi în ţesuturi, de unde este folosit ori de câte ori organismul are nevoie de glucoză pentru a o transforma în energie; glucoza se formează în celulele hepatice, prin hidroliză (reacţie inversă formării glicogenului).

Celuloza

Celuloza este polizaharida cea mai răspândită în natură, fiind componenta principală a pereţilor celulelor vegetale. Împreună cu lignina, un compus macromolecular aromatic, şi cu alte substanţe, numite incruste, asigură rezistenţa mecanică a plantelor.

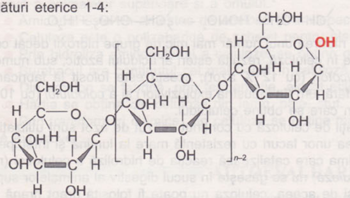
Cea mai pură celuloză se găseşte în „puful" ce acoperă seminţele de bumbac (90 %) (fig. 3.22). Lemnul arborilor (fig. 3.23) conţine aproximativ 45 % celuloză şi de aceea se utilizează la fabricarea hârtiei.

Fig. 3.22. Capsulele de bumbac conţin celuloză.

Fig. 3.23. Celuloza se găseşte şi în lemn.

Structură

Macromoleculele de celuloză sunt alcătuite dintr-un număr mare de unităţi de glucoză (sub formă de anomer β), unite prin legături eterice 1-4:



În funcţie de specia botanică, n = 300 – 3 300.

Acest mod de legare a unităţilor de glucoză conferă macromoleculelor de celuloză o structură filiformă, favorizând *împachetarea* sub formă de fibre, prin stabilirea unui număr mare de legături de hidrogen intermoleculare între grupele hidroxilice libere.

Observă!

- Legăturile eterice dintre moleculele de β–glucoză sunt asemănătoare cu legătura eterică din celobioză.

Proprietăţi fizice

Celuloza este insolubilă în apă şi în marea majoritate a solvenţilor. Aceasta este o consecinţă a asocierii macromoleculelor sub formă de fibre, prin legături de hidrogen.

Celuloza este solubilă în reactiv Schweizer ($[Cu(NH_3)_4](OH)_2$);

soluția obținută, trecută prin filiere fine și apoi prin baie acidă duce la obținerea mătăsii Bemberg (celuloză modificată).

Celuloza este totuși higroscopică, având capacitatea de a absorbi apa din atmosferă în proporție de 7-8 % față de greutatea proprie; din acest motiv, îmbrăcămintea din bumbac sau in are avantajul că permite evaporarea transpirației.

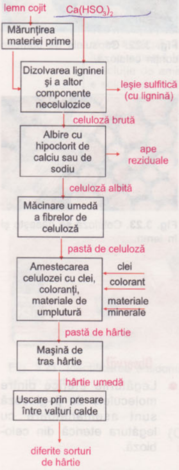

lemn cojit
$Ca(HSO_3)_2$
Mărunțirea materiei prime
Dizolvarea ligninei și a altor componente necelulozice
leșie sulfitică (cu lignină)
celuloză brută
Albire cu hipoclorit de calciu sau de sodiu
ape reziduale
celuloză albită
Măcinare umedă a fibrelor de celuloză
pastă de celuloză
Amestecarea celulozei cu clei, coloranți, materiale de umplutură
clei
colorant
materiale minerale
pastă de hârtie
Mașină de tras hârtie
hârtie umedă
Uscare prin presare între valțuri calde
diferite sorturi de hârtie

Fig. 3.24. Schema obținerii hârtiei din lemn.

Proprietăți chimice

- Cele trei grupe hidroxil din fiecare unitate de glucoză, care intră în constituția macromoleculei de celuloză, pot fi *acetilate* (într-o măsură mai mare sau mai mică, rezultând *acetați de celuloză* din care se fabrică mătasea artificială, *mătasea acetat*):

$$\rangle CH-OH + (CH_3CO)_2O \rightarrow \rangle CH-O-COCH_3 + CH_3COOH$$

- Prin tratarea celulozei cu o soluție concentrată de hidroxid de sodiu rezultă așa-numita *alcaliceluloză* (de tipul alcoxizilor), care reacționează cu sulfura de carbon, formând o masă vâscoasă numită *vâscoză*; aceasta este trecută (filată) prin orificii foarte fine într-o baie cu soluție de acid sulfuric, regenerând fire de celuloză modificată (cu macromolecule mai scurte și mai puțin împachetate), numită *mătase-vâscoză*.

Celofibra se fabrică din mătasea-vâscoză prin operații mecanice speciale: fibrele sunt tăiate scurt, apoi se încrețesc și se torc sub formă de fire ca și cele de lână sau de bumbac.

Celofanul se fabrică, de asemenea, din vâscoză.

- *Nitrații de celuloză* se obțin prin tratarea celulozei cu amestec de acid azotic și acid sulfuric:

$$\rangle CH-OH + HONO_2 \rightarrow \rangle CH-ONO_2 + H_2O$$

Prin nitrarea unui număr mai mic de grupe hidroxil decât cele existente în celuloză, rezultă esteri ai acidului azotic, sub numele de *fulmicoton* (cu 12 % azot); acesta este folosit la fabricarea pulberii fără fum (în industria explozivilor) și a *colodiului* (cu 10 % azot) din care se obține celuloidul.

Nitrații de celuloză cu conținut scăzut de azot sunt utilizați la fabricarea unor lacuri cu rezistență mare la lumină și intemperii.

Enzima care catalizează reacția de hidroliză a celulozei (numită *celulază*) nu se găsește în sucul digestiv al animalelor superioare, și de aceea, celuloza nu poate fi folosită drept hrană. În schimb, unele animale inferioare, cum este melcul, precum și o serie de bacterii mult răspândite în natură au în sucul lor digestiv celulază și pot folosi celuloza drept hrană. Animalele rumegătoare conțin în tubul digestiv bacterii capabile să transforme celuloza din paie, iarbă, coceni, frunze etc. în glucoză, și deci, se pot hrăni cu aceste vegetale.

Bacteriile din natură au un important rol ecologic și de reciclare a dioxidului de carbon, deoarece reușesc să transforme cantități uriașe de celuloză din plantele moarte în dioxid de carbon și materiale nutritive pentru sol. Procesul poartă numele de *putrezire*.

Utilizări

Principalele utilizări ale celulozei sunt obținerea hârtiei și a mătăsii artificiale.

Hârtia se fabrică din celuloza existentă în lemn, paie și stuf, după schema simplificată prezentată în figura 3.24.

Concluzii

- Zaharidele se mai numesc și hidrați de carbon sau glucide.
- Sunt factorii principali din hrana oamenilor și a animalelor.
- Se formează în plante, ca produși ai procesului de fotosinteză.
- Cele mai răspândite în natură și, totodată, cele mai importante zaharide sunt glucoza, fructoza, zaharoza, amidonul și celuloza.
- Glucoza și fructoza sunt monozaharide, zaharoza este o dizaharidă iar amidonul și celuloza sunt polizaharide.
- Glucoza, fructoza și zaharoza sunt substanțe cristalizate, ușor solubile în apă, greu solubile în alcool; au gust dulce.
- Glucoza are proprietăți reducătoare, specifice aldehidelor (este o aldohexoză).
- Fructoza este cea mai dulce dintre monozaharide.
- Molecula zaharozei este alcătuită dintr-o unitate de α–glucopiranoză și una de β–fructofuranoză.
- Zaharoza se obține, pe scară industrială, din sfeclă de zahăr și din trestie de zahăr.
- Zaharidele se descompun la încălzire.
- Prin hidroliza zaharozei se obține un amestec echimolecular de glucoză și fructoză, numit zahăr invertit folosit ca miere artificială.
- Amidonul este polizaharida de rezervă a plantelor, iar glicogenul este polizaharida de rezervă a animalelor superioare și a omului.
- Amidonul este un amestec de amiloză și amilopectină.
- Celuloza este o polizaharidă de schelet pentru plante.
- Prin hidroliza amidonului și a celulozei se obține glucoză.
- Bumbacul are conținutul cel mai bogat în celuloză.
- Din amidon se fabrică, prin fermentație, alcool etilic.
- Hârtia se obține din celuloza din lemn, paie, stuf.
- Prin transformări chimice, din celuloză se obține mătase artificială, celofan, lacuri, materiale explozive.

AUTOEVALUARE

Bifează în căsuțele următoare, dacă ai dobândit *competențele specifice* corespunzătoare:

☐ Să clasifici zaharidele în funcție de comportarea lor la hidroliză, în funcție de natura grupei carbonil, respectiv, numărul atomilor de carbon din moleculă.

☐ Să modelezi structura aciclică și ciclică a glucozei, fructozei, zaharozei.

☐ Să explici, pe baza structurii, proprietățile fizico-chimice ale glucozei, fructozei, zaharozei, amidonului, celulozei.

☐ Să discriminezi comportarea glucozei și fructozei în prezența agenților oxidanți.

☐ Să indici rolul fiziologic al zaharurilor, în metabolism.

☐ Să enumeri principalele utilizări ale zaharidelor.

Aplicațiile următoare te vor ajuta să-ți îmbunătățești performanțele:

APLICAȚII

Structură. Izomerie

1. a) Ce grupe funcționale sunt prezente în molecula glucozei, respectiv, a fructozei?

b) Ce deosebire structurală există între glucoză și fructoză?

2. O monozaharidă are masa moleculară 120. Determină numărul atomilor de carbon din molecula monozaharidei.

3. Explică termenii: anomeri, hidroxil glicozidic.

Proprietăți fizico-chimice

4. Calculează masa de etanol care se obține din 720 kg de soluție de glucoză de concentrație 30%. Ce volum (c.n.) de dioxid de carbon se degajă?

5. a) Ce masă de argint se depune în urma reacției de oxidare a 108 g glucoză, dacă randamentul este de 90%?

b) Calculează masa de soluție de $AgNO_3$ 30% necesară preparării reactivului Tollens, care oxidează 20 g de soluție de glucoză 9%.

6. Deși zaharoza era cunoscută în India încă din anul 300 d.Cr., ea a fost adusă în Europa după anul 1492, iar în sfecla de zahăr a fost descoperită de Marggraf, în 1747.

Sfecla de zahăr este materia primă principală, în țările cu climă temperată, pentru obținerea zaharozei; ea are un conținut de 8% zaharoză.

Cunoscând că se utilizează 10 t de sfeclă de zahăr, iar randamentul reacției de obținere a zahărului rafinat este 60%, calculează masa de zahăr obținută.

Probleme pentru concurs

7. Arată caracteristicile comune pentru amiloză, amilopectină și glicogen:

1. sunt alcătuite din resturi de α–glucoză;
2. resturile de α–glucoză sunt legate în pozițiile 1,6 și 1,4;
3. au formula $(C_6H_{10}O_5)_n$;
4. se sintetizează în ficat.

(UMF, 1991)

8. Hexozele naturale izomere $C_6H_{12}O_6$ pot diferi prin:

1. numărul de atomi de carbon asimetrici;
2. numărul de grupe OH secundare;
3. configurația atomului de carbon asimetric rezultat prin ciclizare;
4. sensul de rotație al planului luminii polarizate cu păstrarea mărimii rotației specifice.

(UMF, 1995)

9. Referitor la zaharoză și celobioză sunt corecte afirmațiile:

1. ambele sunt dizaharide cu caracter reducător;
2. numai zaharoza poate reacționa cu reactivul Fehling;
3. prin hidroliză ambele formează α–glucoză și β–fructoză;
4. numai celobioza reacționează cu reactivul Tollens.

(UMF, 2000)

10. Sunt corecte afirmațiile:

1. mătasea Bemberg se obține din celuloză, utilizând ca solvent soluția de hidroxid tetraaminocupric;
2. filarea umedă a xantogenatului de celuloză duce la descompunerea acestuia în celuloză și sulfură de carbon;
3. xantogenatul de celuloză este solubil în soluție de hidroxid de sodiu;
4. xantogenatul de celuloză este produsul principal ce se formează în reacția xantoproteică.

(UMF, 2000)

11. Sunt corecte afirmațiile:

1. xantogenatul de celuloză se recunoaște prin reacția xantoproteică;
2. hidroliza enzimatică a zaharozei generează α–glucoză și β–fructoză;
3. oxidarea glucozei la acid gluconic generează zahăr invertit;
4. β–glucoza la dizolvare trece parțial în α–glucoză.

(UMF, 2000)

12. 20 g dintr-o soluție de zahăr invertit se tratează cu reactiv Fehling, obținându-se 2,88 g precipitat roșu. Cantitatea de substanță organică din care se pot obține 100 g dintr-o astfel de soluție este:

A. 17 g; B. 18 g; C. 27 g; D. 34,2 g; E. 30 g:

(UMF, 1995)

TEST DE EVALUARE

Timp de lucru: 50 minute

I. Alege cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:

1. Amiloza este alcătuită din resturi de α–glucoză unite în pozițiile 1-4 și prezintă o structură ..... (*filiformă/~~ramificată~~*).

2. Celuloza este insolubilă în apă, dar absoarbe apa din mediu, proprietatea numindu-se .... (*higroscopicitate/~~umiditate~~*).

3. Zahărul invertit este un amestec .... de α–glucoză și β–fructoză (*~~eterogen~~/echimolecular*).

4. Proprietățile .... ale glucozei sunt puse în evidență în reacția cu reactivul Tollens (*reducătoare/~~oxidante~~*).

5. α–glucoza și β–glucoza sunt .... care există în echilibru în soluție apoasă (*~~aldohexoze~~/anomeri*).

1,25 p

II. Scrie numărul de ordine al zaharidelor din coloana A, însoțit de o literă corespunzătoare proprietății chimice din coloana B.

A	B
...1. zaharoza	a. cu iodul dă o colorație albastru-indigo intens
...2. celuloza	b. prin oxidare cu reactiv Fehling formează acid gluconic
...3*. fructoza	c. formează zahăr invertit prin hidroliză
...4. amiloza	d. formează prin nitrare fulmicoton
...5. glucoza	e. se reduce cu hidrogen și formează manitol și sorbitol (amestec echimolecular)
	f. dă reacția xantoproteică

1,25 p

III. 1. O varietate de porumb *Zea mays Temerar* conține 13,2% proteine, 69,3% amidon și 4,2% grăsimi. Calculează masa de amidon ce se poate separa dintr-o tonă de porumb, cu un randament de 75%.

2. Se dă schema de reacții:

$$\begin{tikzcd}
\text{amidon} \arrow[r, "\text{hidroliză}"] & A \arrow[r, "\text{enzime}"] \arrow[d, "+D"] & B + C \\
& E + Ag + NH_3 + H_2O &
\end{tikzcd}$$

Determină formulele și denumirile substanțelor A, B, C, D, E.

3. Din amidonul obținut se prelevează o probă. Calculează masa de amidon supusă hidrolizei, dacă s-au obținut 2,16 g argint, la oxidarea lui A.

4. Determină volumul de soluție de $AgNO_3$ 2*M* necesar obținerii cantității de substanță D.

2,5 p

IV. Se hidrolizează 27,36 g de zaharoză, iar soluția de zahăr invertit se tratează cu reactiv Fehling. Precipitatul roșu cântărește 9,216 g.

1. Scrie ecuațiile celor două transformări.

2. Calculează randamentul reacției de oxidare, știind că reacția de hidroliză a zaharozei are loc cu randament de 100%.

3. Acidul gluconic obținut în urma oxidării se neutralizează cu $Ca(OH)_2$. Sarea obținută, gluconatul de calciu, se utilizează ca medicament în cazul hipocalcemiei. Știind că o fiolă conține 10 mL soluție de gluconat de calciu (ρ = 1,121 g/mL) de concentrație 10%, calculează numărul de fiole care se obțin.

V. Completează tabelul următor:

Zaharidă	Formulă moleculară	Valoarea lui *n*	Solubilitate în apă
Amiloză	$(C_6H_{10}O_5)_n$		
Amilopectină	$(C_6H_{10}O_5)_n$		
Zaharoză		–	
Fructoză		–	
Glucoză		–	

1,5 p
1 p din oficiu

CAPITOLUL

4

EXTINDERE

COMPUȘI ORGANICI CU IMPORTANȚĂ PRACTICĂ

4.1. Medicamente

4.2. Polimeri sintetici

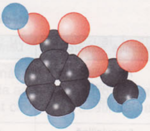
Obiectele obținute din polimeri sintetici sunt produse utilizate pe scară largă în societatea contemporană.

EXTRA STRENGTH
TYLENOL
Tablets
NUPRIN
Pain Relief Formula
Advil

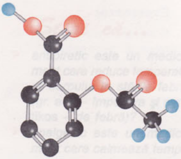
Medicamentele sunt produse indispensabile vieții.

4.1.

Medicamente



Acid acetilsalicilic



NOŢIUNI FUNDAMENTALE

- sulfamide
- aspirină
- paracetamol
- vitamine hidrosolubile
- vitamine liposolubile

Din cele mai vechi timpuri, oamenii au folosit diverse produse naturale (din ierburi, rădăcini, fructe ş.a.) în scopuri medicinale. Efectul acestora era cunoscut, de regulă, de către vraci care le foloseau pentru tratarea şi uneori chiar vindecarea diverselor afecţiuni. De exemplu:

- *chinina*, din scoarţa arborelui de chinină (*Cincona*), se folosea la tratarea malariei;
- *salicilaţii* din salcie reduceau febra;
- compuşii de origine vegetală, mai ales cei din specia *digitalis* (fig. 4.1), sunt stimulatori cardiaci.

Medicina tradiţională foloseşte şi astăzi aceste remedii naturale.

Chimiştii au izolat substanţele active din regnul animal sau din cel vegetal şi au reuşit să le sintetizeze şi în laborator. Astfel, sinteza organică a făcut accesibili pe scară largă aceşti compuşi şi mai mult a permis obţinerea unui număr impresionant de noi medicamente (fig. 4.2).

Totalitatea substanţelor active izolate din surse naturale (vegetale sau animale) sau obţinute prin sinteză, utilizate sub forma preparatelor farmaceutice la tratarea, ameliorarea sau profilaxia maladiilor, formează clasa medicamentelor.

Medicamentele conţin una sau mai multe substanţe active şi, după caz, adaosuri inerte (talc, amidon etc.), apă distilată, uneori îndulcitori, arome etc.

Fig. 4.1. Degeţelul roşu (*Digitalis purpura*) conţine un stimulator cardiac.

Fig. 4.2. Medicamente sub formă de comprimate şi capsule.

Ştiai că...

- *datorită medicamentelor, durata medie de viaţă a crescut de la 40-50 de ani, în anul 1900, la 70-80 de ani în zilele noastre?*

FACULTATIV

Nomenclatură

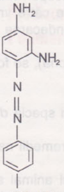
Denumirea chimică a compusului activ pe care îl conţine un medicament este dificil de folosit în practică; acesta primeşte o denumire uzuală (generică), care aparţine companiei farmaceutice care l-a patentat. Mai mult, fiecare medicament are o denumire comercială (convenţională), care diferă de la o companie farmaceutică la alta (tab. 4.1).

Medicamente uzuale

Denumire comercială	Denumire generică	Acțiune terapeutică
Ampicilină Ampicin Standacillin	Ampicilină	antibiotic
Amoxicilină Trimox Ospamox	Amoxicilină	antibiotic
Nurofen Ibuprofen Nuprin	(±) Ibuprofen	analgezic, antipiretic
Acid acetilsalicilic Aspirin Nu – Seals	Aspirină	analgezic, antipiretic
Paracetamol Eferalgan	Paracetamol	analgezic, antipiretic
Sulfamide	Sulfanilamidă	antibacteriană

Știai că...

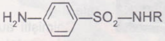
- *primul compus folosit pentru tratarea infecțiilor bacteriene a fost un colorant roșu, precursor al sulfamidelor, numit Prontosil roșu?*



Cercetătorul german Gerhard Domagk (1895-1964) l-a utilizat pentru prima dată la tratarea unei infecții la un deget a propriei fiice. Prontosilul a fost recunoscut pe plan internațional după ce a salvat viața lui Franklin D. Roosevelt Jr., fiul fostului președinte american. G. Domagk a primit, în anul 1939, pentru cercetările sale asupra sulfamidelor și a cancerului, Premiul Nobel pentru Medicină sau Fiziologie. Domagk a intrat în posesia premiului abia în anul 1947, deoarece Hitler nu permitea cetățenilor germani să accepte premiul Nobel.

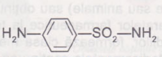
Sulfamidele, primele medicamente antibacteriene

În anul 1934 au fost introduse în practica medicală *sulfamidele*, primele medicamente cu acțiune antibacteriană. Sub această denumire sunt cuprinși compuși activi din clasa *sulfonamidelor*.

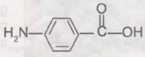


sulfonamidă

Inițial s-a utilizat pe scară largă *sulfanilamida* (R = H); aceasta are structură asemănătoare acidului *p*–aminobenzoic (vitamina H'), compus necesar dezvoltării bacteriilor.



p–aminobenzensulfonamidă
sulfonamidă



acid *p*–aminobenzoic
vitamina H'

Sulfamidele interacționează cu enzimele din bacterii și stopează procesul de asimilare a acidului *p*–aminobenzoic, factor indispensabil dezvoltării acestora. De aceea, sulfamidele au acțiune *bacteriostatică* și nu *bactericidă*.

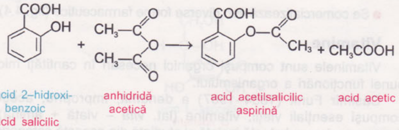
Medicamentele antibacteriene sunt *bacteriostatice* (inhibă înmulțirea bacteriilor) și *bactericide* (distrug bacteriile).

În prezent, se utilizează o gamă largă de medicamente antibacteriene din clasa sulfamidelor.

Medicamente antipiretice, analgezice şi antiinflamatoare

Aspirina

- Acidul acetilsalicilic (aspirina) se utilizează, uzual, în stările febrile şi reumatice.
- Este o substanţă albă, cristalină, cu gust acru.
- Se obţine relativ uşor, prin reacţia acidului salicilic cu derivaţi mai activi ai acidului acetic, cum sunt clorura de acetil sau anhidrida acetică:



În practică, aspirina este înlocuită uneori cu alte medicamente antipiretice şi analgezice. Astfel, în stările febrile ale copiilor, medicii recomandă de cele mai multe ori Nurofenul şi Efferalganul care conţin alte substanţe active.

Experimentează!

1. Obţinerea aspirinei

Atenţie!
Anhidrida acetică este iritantă pentru căile respiratorii şi pentru piele.

Reactivi şi ustensile	Mod de lucru
• 3 g acid salicilic • 5 mL anhidridă acetică • acid sulfuric concentrat • instalaţie (fig. 4.3)	• Introdu într-un balon acid salicilic, anhidridă acetică şi 1–2 picături de acid sulfuric concentrat. • Încălzeşte balonul pe baie de apă, la 90°C, timp de 15-20 minute. • După răcire la temperatura camerei, toarnă conţinutul balonului în 100 mL apă rece şi filtrează precipitatul alb de acid acetilsalicilic.

Ştiai că...

- *antipiretic este un medicament care reduce temperatura corpului în stările febrile (gr. anti – împotriva şi pyratikos – de febră)?*
- *analgezic este un medicament care calmează temporar durerea (an – fără, fr. algie – durere)?*

Exersează!

Scrie ecuaţia reacţiei de obţinere a aspirinei din acid salicilic şi clorură de acetil.

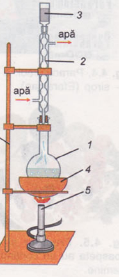


Fig. 4.3. Instalaţie pentru obţinerea aspirinei: *1* – balon de sticlă; *2* – refrigerent cu bule (ascendent); *3* – tubuşor cu $CaCl_2$ anhidră; *4* – baie de apă; *5* – sursă de încălzire; *6* – stativ cu cleme.

FACULTATIV

Experimentează!

2. Dozarea aspirinei

Reactivi şi ustensile	Mod de lucru
• 1 comprimat de aspirină • 10 mL etanol • sol. NaOH 0,1 *M* • fenolftaleina • biuretă • pahar Erlenmeyer	• Mojarează un comprimat de aspirină, apoi introdu cantitativ într-un pahar Erlenmeyer. Adaugă 10 mL etanol şi 3-4 picături de fenolftaleină. • Răceşte amestecul sub jet de apă şi titrează cu o soluţie de NaOH 0,1 *M*, până la culoare roz. • Determină masa de substanţă activă din comprimat.

Exersează!

Scrie ecuațiile reacțiilor de obținere a paracetamolului, pornind de la fenol.

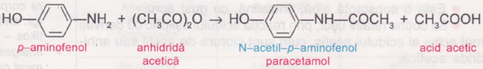
EFERALGAN
pediatric
COPII
Reducerea durerii și a febrei
500mg
Paracetamol
500mg
Paracetamol
500mg

Fig. 4.4. Paracetamol: *a* – tablete; *b* – sirop (Eferalgan).

Fig. 4.5. Fructele și legumele proaspete au un conținut bogat în vitamine.

Paracetamolul

- Are ca și aspirina, acțiune analgezică, antipiretică și antiinflamatoare.
- Se obține prin reacția *p*–aminofenolului cu anhidrida acetică:



- Se comercializează sub diverse forme farmaceutice (fig. 4.4).

Vitamine

Vitaminele sunt compuși organici necesari în cantități mici bunei funcționări a organismului.

Casimir Funk (1884–1967) a denumit, impropriu, acești compuși esențiali vieții, vitamine (lat. *vita* – viață + amină), deoarece prima substanță izolată și studiată din această categorie a fost o amină.

Organismul uman nu sintetizează vitaminele, de aceea ele sunt preluate din hrană. Lipsa acestora din dietă conduce la afecțiuni specifice fiecărei vitamine (scorbut, anemie, pelagră, beri-beri etc.) (tab. 4.2), cunoscute sub denumirea generică de *avitaminoze*. Avitaminoza poate fi anihilată și prin administrarea de vitamine de sinteză (produse farmaceutice).

Vitamina C

Acidul ascorbic (vitamina C) se găsește în proporție mare în fructul măceșului, în tomate, cartofi, spanac, pătrunjel (fig. 4.6), în citrice (fig. 4.6).

Oamenii, maimuțele și porcii de Guinea nu au enzimele necesare biosintezei vitaminei C; aceasta trebuie obținută din hrană. Are acțiune antioxidantă și intervine în procesul de sinteză a

Tabelul 4.2

Clasificarea vitaminelor

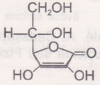
Vitamine solubile în apă (hidrosolubile)	Afecțiuni	Surse de vitamine	Vitamine insolubile în apă (liposolubile)	Afecțiuni	Surse de vitamine
Vitamina C	scorbut	ardei, pătrunjel, citrice, măceșe, tomate etc.	Vitamina A	tulburări ale vederii	morcovi, piersici, caise, lapte, unt, brânză
Vitamina B1	beri-beri	drojdie de bere, carne, ouă	Vitamina D	rahitism, decalcifiere	drojdie de bere, ulei de pește
Vitamina B2	inflamații ale pielii	ficat, rinichi, ouă, lapte	Vitamina E	anemie, tulburări nervoase	țelină, mere, măceșe
Vitamina B6	anemie	cereale, ficat, splină	Vitamina K	hemoragii	varză, spanac, ulei de floarea-soarelui
Vitamina B12	anemie pernicioasă	ficatul peștilor			
Vitamina PP	pelagră	ciuperci, grâu, citrice			

colagenului, proteină structurală din piele, tendoane, țesuturi și unghii. Este recomandată, mai ales, pentru copii și previne stările gripale.

FACULTATIV

Lipsa vitaminei C din dietă provoacă leziuni grave ale pielii însoțite de sângerări (scorbut).

Din punct de vedere structural, molecula acidului ascorbic conține un ciclu plan format din 4 atomi de carbon și unul de oxigen:



acid L–ascorbic
vitamina C

Fig. 4.6. Citricele conțin pe lângă acid citric și acid ascorbic (vitamina C).

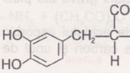
Lectură

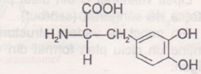
Medicamente chirale

Moleculele chirale apar sub forma a doi enantiomeri, unul fiind imaginea în oglindă a celuilalt. În natură, unul dintre enantiomeri este predominant. Astfel, organismele vii conțin compuși chirali (enzime, zaharide, acizi nucleici – ADN și ARN etc.) sub forma unui anumit enantiomer. De aceea, atunci când vin în contact cu alți compuși chirali, preferă una dintre forme – așa cum o *cheie se potrivește numai unui lacăt* (Emil Fischer – laureat al premiului Nobel în anul 1902). Mai mult, celălalt enantiomer are, deseori, cu totul alt efect asupra celulelor umane. Astfel, cei doi enantiomeri ai limonenului (hidrocarbură ciclică nesaturată conținută în citrice) sunt percepuți de receptorii nazali (care sunt chirali) cu mirosuri diferite; unul are miros de portocale, iar celălalt de lămâie. Pe de altă parte, medicamentele conțin deseori compuși activi chirali, iar diferența dintre acțiunea fiziologică a acestora poate deveni o problemă de viață și de moarte.

Așa s-a întâmplat în anii '60, când *Talidomida* s-a comercializat sub formă de amestec racemic. Medicamentul are acțiune calmantă și s-a folosit pentru combaterea tulburărilor apărute în faza incipientă a sarcinii. Ulterior s-a constatat că unul dintre enantiomeri are proprietățile dorite, iar celălalt provoacă grave malformații ale membrelor fătului. Medicamentul a fost retras de pe piață, dar astăzi trăiesc aproximativ 8000 de persoane cu afecțiuni datorate utilizării Talidomidei racemice în preparatele farmaceutice.

În cazul medicamentelor chirale se pune problema obținerii prin sinteză (majoritar) a enantiomerului cu acțiunea fiziologică dorită. Astfel, cercetările lui William S. Knowles (pentru care a primit premiul Nobel pentru chimie – 2001) au avut ca scop obținerea unui medicament anti-Parkinson (DOPA). Compusul activ are un atom de carbon chiral; A. Carlsson (S.U.A.), a demonstrat că numai unul dintre enantiomeri (L–DOPA) are acțiunea scontată, celălalt (D–DOPA) fiind toxic pentru organism:

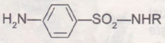

L–DOPA
(activ anti-Parkinson)

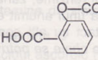

D–DOPA
(toxic)

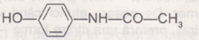
Pentru cercetările sale, A. Carlsson a primit, în anul 2000, premiul Nobel pentru Medicină sau Fiziologie.

Concluzii

- Medicamentele sunt substanțe active utilizate sub forma preparatelor farmaceutice la tratarea, ameliorarea sau profilaxia maladiilor.
- Sulfamidele au acțiune bacteriostatică.
- Aspirina are acțiune antipiretică, analgezică și antiinflamatoare.
- Paracetamolul are acțiune asemănătoare aspirinei.


sulfamidă


aspirină


paracetamol

- Vitaminele sunt compuși organici, necesare organismului în cantități mici și foarte mici pentru a asigura buna funcționare a acestuia.
- Carența vitaminelor se numește avitaminoză și produce afecțiuni grave.
- Vitaminele nu pot fi sintetizate de organismul uman; acestea sunt preluate din hrană, împreună cu celelalte substanțe cu acțiune fiziologică.

AUTOEVALUARE

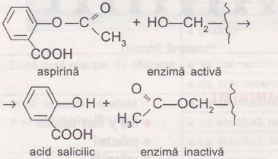
Bifează în căsuțele următoare, dacă ai dobândit *competențele specifice* corespunzătoare:

☐ Să definești medicamentele.
☐ Să indici tipul de acțiune fiziologică a sulfamidelor, a aspirinei, a paracetamolului și a vitaminei C.
☐ Să identifici grupele funcționale din sulfamidă, aspirină și paracetamol.
☐ Să indici sursele de vitamine.

Aplicațiile următoare te vor ajuta să-ți îmbunătățești performanțele:

APLICAȚII

1. Aspirina se recomandă persoanelor predispuse la atacuri cardiace și ca antiinflamator. La nivel celular, acțiunea aspirinei se poate schematiza astfel:

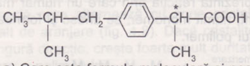


a) Identifică grupele funcționale eterogene din aspirină și acid salicilic.

b) Ce reacție a suferit grupa —OH din enzimă?

2. Sinteza aspirinei se realizează în condiții anhidre. De ce?

3. (±) Ibuprofenul constituie principiul activ al Nurofenului, medicament analgezic și antipiretic. Formula plană a ibuprofenului este următoarea:



a) Care este formula moleculară și nesaturarea echivalentă a compusului?

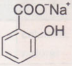
b) Denumește după IUPAC acidul carboxilic.

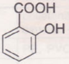
c) Calculează (cu formula 2^n) numărul stereoizomerilor optici.

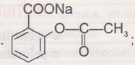
d) Scrie ecuațiile a două reacții pe care le dă grupa —COOH.

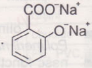
4. Necesarul de vitamină C al unei persoane adulte este de 50-100 mg/zi. Un comprimat de Ascovit cântărește 0,5 g și conține 80 % excipienți (adaosuri inerte, coloranți, arome etc.). Câte comprimate de Ascovit sunt recomandate zilnic pentru a asigura maximul necesar de vitamină C numai din această sursă?

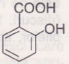
5. Hidroliza, în mediu bazic, a aspirinei conduce la:

A.  + CH_3COONa;

B.  + CH_3COOH;

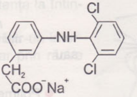
C.  ;

D.  + $CH_3COO^-Na^+$;

E.  + $CH_3COO^-Na^+$.

Probleme de concurs

6. Compusul A, cu formula de structură plană:



(A)

se utilizează ca antiinflamator și analgezic, cunoscut sub denumirea comercială de *diclofenac sodium.*

a) Identifică grupele funcționale prezente în compusul A.

b) Calculează procentul masic de sodiu conținut în compusul A.

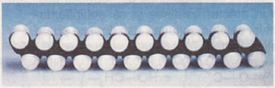
c) Scrie formula de structură plană a compusului B, din care se obține compusul A în urma reacției cu NaOH.

d) Pentru compusul B, scrie ecuațiile reacțiilor cu: $C_6H_5—COCl$ și $CH_3—CH_2OH$ (H^+).

(Bacalaureat, iunie-iulie 2001)

4.2.

Polimeri sintetici



Polietenă (model)

NOŢIUNI FUNDAMENTALE

- polimerizare
- policondensare
- polimeri vinilici
- fire şi fibre sintetice
- poliesteri
- poliamide

Polimerii sunt compuşi organici indispensabili omului. *Polimerii naturali* (polizaharidele, proteinele, acizii nucleici) îndeplinesc funcţii esenţiale în organismele vii, iar societatea modernă este de neconceput fără obiectele obţinute din *polimeri sintetici* (discuri, filme foto, CD-uri, jucării, părţi ale caroseriei automobilelor, ambalaje, vase etc.) (fig. 4.7).

Fig. 4.7. Articole confecţionate din polimeri sintetici.

Aminteşte-ţi!

- Polimerizarea reprezintă reacţia prin care un număr mare de molecule de reactant, numit monomer, se unesc şi formează o macromoleculă a unui polimer.

$$\underset{\text{monomer}}{nM} \xrightarrow{\text{polimerizare}} \underset{\text{polimer}}{-M-M-M-M-}$$

sau

$$nM \rightarrow \left(-M-\right)_n$$

- Polimerii conţin macromolecule cu mase moleculare diferite; de aceea, în cazul acestor compuşi se defineşte *masa moleculară medie, $\overline{M}$*:

$$\overline{M} = n \cdot M,$$

unde: n este gradul de polimerizare;
M – masa moleculară a monomerului.

- Dacă la reacţie participă monomeri diferiţi, procesul se numeşte copolimerizare:

$$\underset{\text{monomeri diferiţi}}{n[xM_1 + yM_2]} \xrightarrow{\text{copolimerizare}} \underset{\text{copolimer}}{\left[-\left(-M_1-\right)_x\left(-M_2-\right)_y-\right]_n}$$

Compuşii macromoleculari se clasifică după mai multe criterii (tab. 4.3).

Tabelul 4.3

Clasificarea compuşilor macromoleculari

Criteriu	Polimeri	Exemple
1. După proveniență	• naturali	celuloză, amidon, ADN, ARN, cauciuc natural
	• artificiali	acetat de celuloză
	• sintetici	polietenă (PE) policlorură de vinil (PVC) cauciuc sintetic, polistiren (PS)
2. După tipul reacției de obținere	• de polimerizare	PE, PVC etc.
	• de policondensare	proteine, celuloză, poliamide, poliesteri
3. După aşezarea spațială a unităților structurale	• cu structură filiformă	fibre chimice, amiloză etc.
	• cu structură ramificată	amilopectină
	• cu structură tridimensională	fenoplaste (bachelită)
4. După comportarea la încălzire	• termoplastici	PE, PVC, PS
	• termorigizi	răşini
5. După comportarea la întindere	• elastomeri	cauciuc
	• plastomeri	PE, PVC, PS

Proprietăți fizice

Spre deosebire de compuşii organici cu molecule mici, care se disting prin proprietățile lor chimice, polimerii prezintă anumite *proprietăți fizice* care îi fac utilizabili în viața cotidiană:

- în stare solidă, macromoleculele polimerilor au structură amorfă care alternează cu zone cristaline (*cristalite*) cu grad înalt de aranjare (fig. 4.8). Dacă cristalitele sunt orientate într-o singură direcție, creşte foarte mult duritatea şi rezistența la întindere a polimerului;
- se pot prelucra la cald, deoarece se înmoaie într-un interval de temperatură (nu au puncte de topire fixe), iar prin răcire devin rigizi;
- sunt buni izolatori termici;
- catenele macromoleculare liniare se orientează paralel la întindere (fire şi fibre), astfel forțele van der Waals dintre catene se exercită pe suprafețe mai mari, ceea ce conduce la o rezistență mecanică mare;
- la dizolvare în solvenți cu structură asemănătoare, polimerii mai întâi se înmoaie prin înglobarea unei cantități mari de solvenți; polimerii cu structură tridimensională sunt insolubili în solvenți uzuali;
- polimerii elastici (elastomerii) au proprietatea de a reveni la forma inițială după încetarea acțiunii forței de tracțiune (fig. 4.9);
- polimerii se folosesc la obținerea maselor plastice care mai conțin un plastifiant, o umplutură inertă şi, de regulă, un colorant.

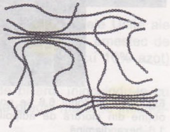


Fig. 4.8. Aranjamentul lanțurilor într-un polimer solid.

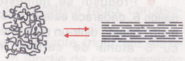


Fig. 4.9. Comportarea elastomerilor sub acțiunea unei forțe.

Fire şi fibre sintetice

Firele şi fibrele sintetice, utilizate în industria textilă, se obţin din polimeri cu structură filiformă, caracterizaţi printr-un raport mare între lungime şi diametru; aceşti polimeri, datorită orientării liniare a catenelor macromoleculare, se pot transforma în fire şi fibre prin tehnici specifice (filare, etirare etc.).

Clasificarea firelor şi fibrelor se poate face după modelul general al clasificării polimerilor (v. tab. 4.3):

- *fibre naturale* (celuloză, bumbac, in, lână, mătase);
- *fibre artificiale* (vâscoză, acetat de celuloză, caseină etc.);
- *fibre sintetice* de polimerizare (PNA, Relon etc.) şi de policondensare: poliamide (Nailon 6,6) şi poliesteri (Terom).

Compuşii macromoleculari de policondensare se obţin prin reacţii de substituţie succesivă între moleculele de monomer; monomerii trebuie să aibă cel puţin două grupe funcţionale.

În urma reacţiei de policondensare se elimină molecule de H_2O, HCl, R—OH, NH_3 etc.

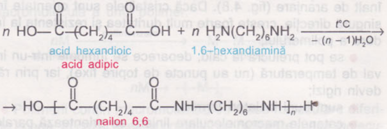
Fibre poliamidice

Poliamidele sunt compuşi macromoleculari în care unităţile monomere sunt legate prin legături de tip amidă (-CO-NH-).

Fibrele poliamidice sunt cuprinse sub denumirea generică de nailon.

Nailonul 6,6

Se obţine prin policondensarea acidului adipic cu 1,6–hexandiamina:



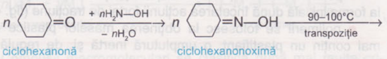
$$n\,HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + n\,H_2N(CH_2)_6NH_2 \xrightarrow[-(n-1)H_2O]{t°C}$$

$$\rightarrow HO-\!\left[-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_6-NH-\right]_n\!-H$$

Fibra nailon 6,6 (fig. 4.10) este rezistentă la întindere şi se foloseşte la obţinerea corzilor montane, a gutei de pescuit şi în industria textilă.

Nailonul 6 (relonul)

Monomerul pentru obţinerea nailonului 6 este ε–caprolactama, care se obţine din ciclohexanonă:



Ştiai că...

➤ *filarea este operaţia de transformare a polimerului în fire şi fibre?*

➤ *firul reprezintă produsul filat care este continuu pe toată lungimea sa?*

➤ *fibra reprezintă produsul tăiat la diferite lungimi, formând un puf ca de lână, bumbac etc.?*

Observă!

- Produsul se numeşte nailon 6,6, deoarece este o poliamidă (nailon) obţinută dintr-un diacid şi o diamină, ambele cu 6 atomi de carbon în moleculă.

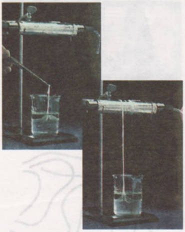
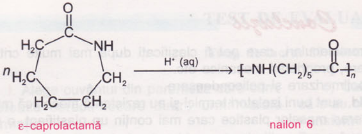


Fig. 4.10. Nailonul 6,6 se poate obţine din clorură de adipoil şi 1,6–hexandiamină.

Observă!

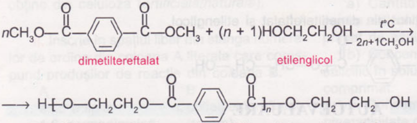
- Produsul se numeşte nailon 6, deoarece este o poliamidă obţinută dintr-un monomer cu 6 atomi de carbon în moleculă.



Fibre poliesterice

Poliesterii sunt compuşi macromoleculari în care unităţile de monomer sunt legate între ele prin legături de tip ester (—O—CO—).

Cel mai utilizat poliester este polietilentereftalatul (PET), cunoscut sub denumirile comerciale de *Terom* (România), *Dacron* (SUA) ş.a. Acesta se obţine prin tratarea dimetiltereftalatului cu etilenglicol:



Datorită rezistenţei deosebite, PET se foloseşte la obţinerea pânzelor speciale (fig. 4.11) şi a altor produse de uz industrial. Materialul este rezistent la radiaţiile UV şi se utilizează la obţinerea de perdele, draperii, copertine etc.

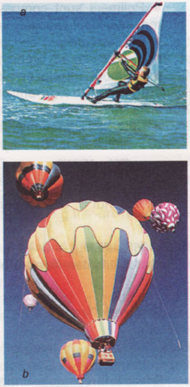


Fig. 4.11. Pânza velelor (*a*) şi a aerostatelor (*b*) se obţine din PET.

Lectură

Celuloidul, cel mai vechi material plastic

Cel mai vechi material plastic este celuloidul, fabricat în Statele Unite ale Americii, în anul 1870. Celuloidul se obţinea din celuloză tratată cu un amestec de acid azotic şi acid sulfuric, iar produsul obţinut, numit colodiu (nitroceluloză cu 10% azot) formează cu camforul o combinaţie omogenă şi termoplastică – celuloidul.

Acesta era utilizat cu precădere pentru confecţionarea bilelor de biliard, înlocuindu-le cu succes pe cele de fildeş. Inconvenientul major al acestuia îl constitue gradul mare de inflamabilitate.

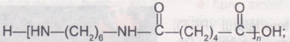
Patruzeci de ani mai târziu, în anul 1909, un chimist belgian, emigrat în Statele Unite, Leo Hendrik Baekeland (1863–1944), descoperă un alt material plastic, considerat pentru acea vreme o noutate, deoarece nu se utilizau produşi naturali pentru obţinerea lui şi avea proprietăţi termoizolante remarcabile. Acest material plastic obţinut din fenol şi formaldehidă a fost numit bachelită şi s-a folosit pentru confecţionarea carcaselor telefoanelor, aparatelor radio, carcaselor de protecţie etc.

Astăzi se obţin sute de materiale plastice cu proprietăţi mecanice diferite (rigiditate, flexibilitate, rezistenţă la şoc, elasticitate, transparenţă, greutate mică), în funcţie de caracteristicile tehnice ale obiectelor care se confecţionează.

Concluzii

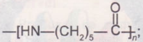
- Polimerii sunt compuşi macromoleculari, care pot fi clasificaţi după mai multe criterii: provenienţă, tipul reacţiei de obţinere, proprietăţi mecanice etc.
- Polimerii se pot obţine prin polimerizare şi policondensare.
- Polimerii se pot prelucra la cald, sunt buni izolatori termici şi au rezistenţă mecanică mare.
- Polimerii se folosesc la obţinerea maselor plastice care mai conţin un plastifiant, o umplutură inertă, un colorant etc.
- Polimerii care au o structură filiformă sunt utilizaţi la obţinerea de fibre şi fire sintetice.
- Cele mai importante fibre sintetice sunt:

a) nailonul 6,6, obţinut prin policondensarea acidului adipic cu 1,6–hexandiamida



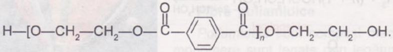
$H-[HN-(CH_2)_6-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-]_nOH$;

b) nailonul 6, obţinut prin polimerizarea ε–caprolactamei,



$-[HN-(CH_2)_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-]_n$;

c) polietilentereftalatul, obţinut din dimetiltereftalat şi etilenglicol,



AUTOEVALUARE

Bifează în căsuţele următoare, dacă ai dobândit *competenţele specifice* corespunzătoare:

☐ Să defineşti termenii: monomer, polimer, macromoleculă, polimer sintetic, natural şi artificial.

☐ Să discriminezi polimerii obţinuţi prin reacţii de polimerizare şi pe cei obţinuţi prin reacţii de policondensare.

☐ Să enumeri principalele proprietăţi fizice ale polimerilor.

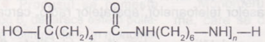
☐ Să defineşti tipurile de fibre sintetice.

Aplicaţiile următoare te vor ajuta să-ţi îmbunătăţeşti performanţele:

APLICAŢII

1. În urma reacţiei a 2,3164 g terom cu sodiu se degajă 4,48 cm³ de H_2 (c.n.). Determină gradul mediu de policondensare al polimerului.

2. Dacă la neutralizarea a 9,962 g de poliamidă cu structura:



$HO-[\overset{O}{\overset{\|}{C}}(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH(CH_2)_6-NH]_n-H$

se consumă 0,5 cm³ de soluţie NaOH 2*M*, calculează gradul mediu de policondensare al polimerului.

3. La policondensarea acidului tereftalic cu etandiol rezultă 126,9 g de produs de policondensare.

Ştiind că gradul mediu de policondensare este 12, determină:

a) masa moleculară medie a polimerului;

b) masele de acid tereftalic şi etandiol necesare obţinerii cantităţii de polimer, dacă randamentul reacţiei este 75%.

TEST DE EVALUARE

Timp de lucru: 50 minute

I. Alege cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele afirmații:

1. Medicamentele bactericide .... bacteriile în procesul de înmulțire (*distrug/inhibă*).
2. .... este un medicament cu acțiune analgezică (*Paracetamolul/Sulfamida*).
3. Vitaminele .... sintetizate de organismul uman (*sunt/nu sunt*).
4. Fibrele .... se obțin prin reacții de policondensare (*artificiale/sintetice*).
5. Vâscoza este o fibră .... deoarece se obține din celuloză (*artificială/naturală*).

1 p

II. Înscrie în spațiul liber din stânga numerelor de ordine din coloana A literele care corespund produșilor de reacție din coloana B.

A	B
...1. acid adipic + 1,6–hexandiamină	a. polietilentereftalat (terom)
...2. acrilonitril	b. nailon 6 (relon)
...3. dimetiltereftalat + etilenglicol	c. mătase acetat
...4. celuloză + anhidridă acetică	d. nailon 6,6
...5. ε–caprolactamă	e. PNA
	f. mătase vâscoză

1,25 p

III. Nailonul 6,6 se poate obține pornind de la un derivat diclorurat aciclic saturat A, care conține 55,90% Cl, prin următoarele transformări:

$$\begin{tikzcd}
A \arrow[r, "+\,KCN", "-\,KCl"'] & B \arrow[r, "+\,H_2O", "(2)"'] \arrow[d, "+H_2", "(3)"'] & C + D \\
 & E &
\end{tikzcd}$$

$C + E \rightarrow$ nailon 6,6

a) Identifică substanța A.

b) Scrie ecuațiile reacțiilor din schemă.

c) Calculează masa de nailon 6,6, știind că s-au obținut 648 kg de substanță B, iar la transformările (2) și (3) cantitatea de substanță B s-a împărțit în mod egal.

d) Determină masa de soluție de NaOH 20% necesară reacției cu polimerul obținut, știind că gradul mediu de policondensare este 300.

3 p

IV. 1. Un comprimat de aspirină conține 250 mg de acid acetilsalicilic. La 25°C, solubilitatea acidului este de 2,5 g într-un litru de apă. Calculează:

a) Cantitatea minimă de apă necesară pentru a dizolva substanța activă dintr-un comprimat de aspirină.

b) Concentrația molară a acidului acetilsalicilic în soluția obținută prin dizolvarea unui comprimat.

2. Consumul repetat de aspirină produce hiperaciditate gastrică. De aceea, pentru a preveni acest inconvenient, aspirina se tamponează cu hidrogenocarbonat de sodiu, $NaHCO_3$. Explică principiul acțiunii aspirinei tamponate pe baza ecuației reacției ce are loc, știind că acidul carbonic este un acid mai slab decât acidul acetilsalicilic.

2,25 p

V. Completează rubricile libere din următorul tabel:

Vitamină	Solubilitate în apă	Afecțiuni
Vitamina C		
	liposolubilă	tulburări ale vederii
		rahitism
	liposolubilă	hemoragii

1,5 p
1 punct din oficiu

Agenți poluanți ai mediului

Apariția și dezvoltarea vieții pe Pământ a statornicit o serie de relații între toate formele de viață și mediile lor, fizic, chimic și biologic, de existență.

Cu studiul acestor relații se ocupă ecologia (gr. *eikos* – casă, *logos* – știință).

Pe cale evolutivă, în natură s-au stabilit anumite circuite ale unor substanțe și elemente esențiale vieții (apă, carbon, oxigen, azot etc.), care au un rol determinant în menținerea echilibrelor biologice.

Fotosinteza reprezintă procesul de bază în menținerea acestor echilibre și deci a vieții pe Pământ.

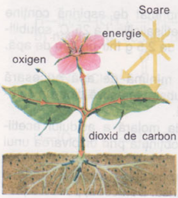


Fig. 1. Fotosinteza – proces endoterm.

Cu ajutorul fotosintezei, substanțele anorganice (CO_2, H_2O, N_2, azotați) se transformă în materie organică și oxigen proaspăt.

Fotosinteza, *proces endoterm*, utilizează energia solară pentru a sintetiza molecule organice (zaharide) bogate în energie (fig. 1). Omul și animalele degradează oxidativ zaharidele până la dioxid de carbon, apă și energie (*proces exoterm*), care este transformată în căldură și lucru mecanic sau este utilizată în reacțiile de biosinteză ale unor substanțe proprii.

Omul a reușit să cunoască, să modifice și să domine natura. Acțiunea sa conștientă de îmbunătățire a condițiilor de trai, prin extinderea suprafețelor agricole, construirea de locuințe și apoi prin dezvoltarea industriei, a coincis cu activitățile poluante care au perturbat și alterat echilibrele ecologice (fig. 2).

Fig. 2. Ploile acide distrug flora.

Poluant = substanță, material sau fenomen care are acțiune dăunătoare asupra viețuitoarelor și mediului ambiant.

Poluarea, parte integrantă a ecologiei, reprezintă totalitatea factorilor naturali și artificiali prin care se modifică calitatea aerului, a apei și a celorlalte componente ale mediului ambiant.

Efectele globale ale poluării se manifestă, în special, prin interferențele acesteia cu echilibrele biologice, perturbându-le într-o măsură din ce în ce mai mare – aproape exponențial – o dată cu dezvoltarea societății umane.

Poluarea se clasifică după mai multe criterii.

1. După *factorii* care o determină, poluarea este:

- naturală (erupții vulcanice, cutremure, inundații, erodarea solului, incendii spontane etc.);
- artificială, cauzată de activitățile oamenilor cu urmări negative asupra factorilor ecologici.

2. După *natura poluantului*, poluarea se clasifică în:

- fizică (sonoră, radioactivă, termică, electromagnetică);

- biologică, produsă de infestarea mediului cu germeni patogeni;
- chimică, produsă de o multitudine de substanţe, deşeuri, reziduuri etc.; este cea mai nocivă, deoarece afectează toate componentele Terrei şi, în special, biosfera.

Orice poluant chimic, indiferent dacă pătrunde în aer, apă sau sol, ajunge până la urmă în biosferă (fig. 3), în centrul căreia se află omul.

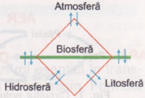


Fig. 3. Schimbul de substanţe, inclusiv poluante, între componentele Terrei.

Poluanţii chimici, după compoziţia lor, pot fi substanţe organice sau anorganice.

Poluarea cu substanţe organice se poate produce accidental (eşuarea unor nave petroliere, erupţii ale sondelor, explozia unor instalaţii industriale etc.) sau continuu, prin deversarea repetată în mediu, în cantităţi mai mari sau mai mici, a unor gaze industriale (fig. 4), ape reziduale, deşeuri etc.

Fig. 4. Combustia incompletă a gazelor într-un coş de rafinărie.

Poluanţii organici ai atmosferei provin din surse naturale (erupţii vulcanice, produşi gazoşi rezultaţi la degradarea biochimică a plantelor şi a animalelor moarte etc.), dar mai ales din surse artificiale (gaze industriale, gaze de eşapament, fum de la termocentrale, fum de ţigară, vapori de solvenţi şi de benzină).

Poluanţii din aer pot avea asupra oamenilor acţiune iritantă, asfixiantă, alergizantă, infectantă şi chiar cancerigenă.

Prezenţa în păturile superioare ale atmosferei a unor compuşi cu sulf sau cu azot şi mai ales a unor compuşi organici cu clor şi fluor (freoni) determină diminuarea stratului de ozon care acţionează ca un scut protector împotriva radiaţiilor ultraviolete de energie mare, radiaţii capabile să distrugă vieţuitoarele.

Mărirea concentraţiei dioxidului de carbon în atmosferă peste limita normală, ca urmare a arderii necontrolate a combustibililor fosili, a incendiilor pădurilor etc., produce aşa-numitul *efect de seră,* care se manifestă prin ridicarea globală a temperaturii, având drept consecinţe creşterea nivelului mărilor şi oceanelor prin topirea gheţarilor, micşorarea producţiei agricole, mărirea suprafeţelor deşerturilor etc.

Fig. 5. Poluarea în marile oraşe (smogul).

Smogul (un amestec de ceaţă, fum şi diverşi compuşi chimici gazoşi) (fig. 5) este caracteristic marilor oraşe cu industrie (chimică) dezvoltată şi cu un număr mare de autovehicule care emană în aer gaze de eşapament şi afectează calitatea vieţii locuitorilor acestor aglomerări urbane.

Poluarea chimică a apei şi *a solului* se face atât cu substanţe anorganice, dar şi cu compuşi sau materii organice (pesticide, detergenţi, compuşi organici cu plumb sau mercur, ape reziduale industriale şi menajere, petrol şi reziduuri petroliere, dejecţii de la complexele zootehnice etc.) (fig. 6).

Poluanţii organici din apa potabilă au acţiune directă asupra sănătăţii oamenilor, producând anumite afecţiuni (cefalee, modificarea tensiunii arteriale, afecţiuni ale sistemului nervos, afecţiuni hepato-renale, malformaţii congenitale, diferite forme de cancer).

Fig. 6. Poluarea apelor prin deversarea unor reziduuri petroliere.

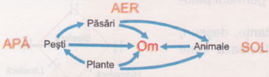


Fig. 7. Circuitul poluanților în natură.

Poluanții din apă și sol pătrund, în special, în plante, iar de aici intră în circuitele naturale, ajungând în cele din urmă în organismul oamenilor (fig. 7) pe cale digestivă. Apoi sunt preluați de circuitul sangvin și transportați la diferite organe sau țesuturi, unde pot produce diverse leziuni. De remarcat că mulți poluanți organici sunt metabolizați la nivelul ficatului, compușii rezultați (metaboliții) fiind de cele mai multe ori mult mai toxici.

Fig. 8. Gazele de eșapament afectează căile respiratorii.

Printre consecințele cele mai grave ale poluării chimice se numără cancerogeneza, afecțiunile hepatice și cele respiratorii.

Ca agenți cancerigeni la om sunt recunoscute gudroanele de la distilarea cărbunilor de pământ, aminele aromatice, benzenul și arenele polinucleare, reziduurile petroliere, unele ierbicide și insecticide (DDT).

Tetraclorura de carbon și alți derivați clorurați, metanolul și etanolul și unele medicamente produc afecțiuni hepatice etc.

Căile respiratorii sunt afectate de gazele de luptă (iperita), aldehida formică și, în special, de componentele gazelor de eșapament (fig. 8) și de fumul de țigară.

Industria chimică, deși reprezintă sursa de poluare chimică cea mai importantă, are un rol determinant în creșterea gradului de civilizație, în menținerea sănătății și prelungirea vieții oamenilor.

Măsurile de combatere a poluării și a diminuării consecințelor acesteia vizează, în primul rând, educația ecologică a cetățenilor, o legislație adecvată care să cuprindă norme și măsuri de împiedicare a poluării, tehnologii performante în industriile care poluează, reciclarea deșeurilor, amenajarea de gropi de gunoi ecologice, utilizarea benzinei fără plumb la autovehicule, depoluarea apelor reziduale și menajere etc.

În țara noastră a fost adoptată legea protecției mediului (Legea 137/1995), care cuprinde normele de protecție a mediului și sancțiunile pentru nerespectarea acestora.

Omul zilelor noastre s-a adaptat, în măsura posibilităților, condițiilor de mediu, viciate de poluare, prin activarea unor sisteme de protecție și detoxifiere, astfel încât reușește să trăiască mai mult și mai bine decât strămoșii săi.

TEST DE EVALUARE FINALĂ

I. Scrie cuvântul din paranteză care completează corect fiecare dintre următoarele propoziţii:

1. Acidul butanoic şi acetatul de etil sunt izomeri de ..... (*catenă/funcţiune*).

2. Glicina şi α–alanina sunt aminoacizi naturali care rezultă la .... proteinelor (*denaturarea/hidroliza*).

3. Zaharoza este un dizaharid cu proprietăţi ...., deoarece în moleculă apare legătura dicarbonilică (*reducătoare/nereducătoare*).

4. Vitamina C face parte din categoria vitaminelor ... (*solubile/insolubile*).

5. Trigliceridele sunt componente de bază ale grăsimilor şi formează la tratare cu NaOH ... (*săpunuri/detergenţi*).

1 p

II. Scrie numărul de ordine al compuşilor din coloana A, însoţit de o literă corespunzătoare denumirii produsului rezultat din coloana B.

A	B
...1. $\underset{\underset{\displaystyle NH_2}{|}}{CH_2}-CO-NH-CH_2-COOH$ $(H_2O,\ t°C)$	a. propionat de propil
...2. $C_{12}H_{22}O_{11}$ $(H_2O,\ H^+_{aq})$	b. acid gluconic
...3. $CH_3-CH_2-COOH\ +$ $+\ CH_3-CH_2-CH_2-OH$ $(t°C,\ H^+_{aq})$	c. acetamidă
...4. $C_6H_{12}O_6 + [Ag(NH_3)_2]OH$ $(t°C)$	d. glicocol
...5. $CH_3-COOH + NH_3$ $(225°C)$	e. glucoză
	f. acetonitril

1 p

III. Acidul acetic se adiţionează la acetilenă în anumite condiţii pentru a forma un monomer.

1. Scrie ecuaţiile reacţiilor de obţinere a monomerului, apoi ecuaţia reacţiei de polimerizare.

0,4 p

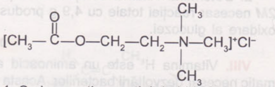
2. Notează condiţiile de reacţie pentru reacţia de obţinere a monomerului şi denumeşte produşii de reacţie.

0,2 p

3. Calculează masa de polimer obţinut, dacă s-au utilizat 15 kg de acid acetic de concentraţie 96% şi randamentul fiecărei reacţii a fost 85%.

0,5 p

IV. Acetilcolina are un rol esenţial în transmiterea influxului nervos în organism. Formula structurală a acetilcolinei este:



$$[CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{N}}-CH_3]^+Cl^-$$

1. Scrie ecuaţia reacţiei de hidroliză a acetilcolinei, în mediu acid.

0,2 p

2. Pentru cei doi produşi de reacţie scrie ecuaţiile reacţiilor cu NaOH.

0,2 p

3. Propune o metodă de sinteză a acidului acetic, folosind ca materie primă CH_4 şi orice reactiv anorganic.

0,5 p.

V.

1. Exemplifică cu ajutorul a două ecuaţii chimice, utilizând valina, caracterul amfoter al aminoacizilor.

0,4 p

2. Scrie formulele structurale ale dipeptidelor mixte formate din valină şi α–alanină.

0,4 p

VI. Amidonul este format din două polizaharide care la hidroliză totală formează α–glucoza.

1. Denumeşte cele două polizaharide care intră în constituţia amidonului. Compară structura celor două componente, gradul de policondensare şi comportarea lor faţă de iod.

0,3 p

2. Amidonul conţinut în 100 kg de cereale este supus hidrolizei şi fermentaţiei sub acţiunea unor enzime din malţ şi din drojdia de bere. În urma acestui proces rezultă 176 kg alcool etilic de concentraţie 20%, cu un randament de 70%.

a) Scrie ecuaţiile proceselor care au loc pentru a obţine alcoolul etilic din amidon.

b) Determină conţinutul procentual masic de amidon din cerealele prelucrate.

0,7 p

VII. Un amestec de glucoză şi fructoză cu masa de 21,6 g formează prin tratare cu reactiv Fehling 5,76 g precipitat roşu.

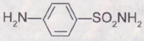
1. Calculează compoziţia procentuală masică a amestecului.

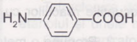
0,5 p

2. Determină volumul soluţiei de $Ca(OH)_2$ 2*M* necesar reacţiei totale cu 4,9 g produs de oxidare al glucozei.

0,5 p

VIII. Vitamina H' este un aminoacid aromatic necesar dezvoltării bacteriilor. Acesta are o structură asemănătoare sulfamidelor, care interacţionează cu bacteriile şi stopează dezvoltarea acestora:

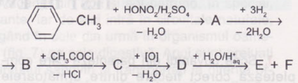

sulfonamida


vitamina H'

1. Indică denumirea grupei funcţionale comune celor doi compuşi şi scrie ecuaţia reacţiei de transformare a grupei $—NH_2$ în amidă pentru unul dintre compuşi.

0,2 p

2. Vitamina H' se poate obţine prin sinteză, pornind de la toluen, prin următoarea succesiune de transformări:

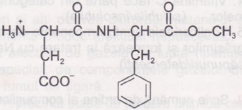


Identifică substanţele A, B, C, D, E şi F şi denumeşte-le.

1 p

IX. Aspartamul este un îndulcitor utilizat în alimentaţie. Puterea de îndulcire a acestui compus este de 160 de ori mai mare decât a zaharozei, iar aportul caloric este mult mai mic.

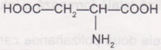
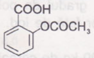
Formula de structură a aspartamului este:



Scrie ecuaţia reacţiei de hidroliză în mediu acid a aspartamului.

0,4 p

X. Completează rubricile libere din tabelul următor:

Formulă structurală	Denumire grupă funcţională	Denumire IUPAC	Solubilitate în apă	Utilizare
 $HOOC—CH_2—\underset{\underset{NH_2}{\vert}}{CH}—COOH$				
		benzoat de metil		
				
$CH_3—(CH_2)_{16}—COO^-Na^+$				

0,6 p

Oficiu 1 p

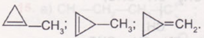
Răspunsuri

Capitolul 1

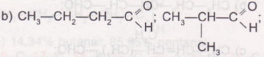
1. a) moleculară; proprietăți fizico-chimice;
b) modul de legare a atomilor de carbon în catenă;
c) poziție;
d) natura;
e) legături π; atom.

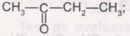
2. a) $CH_2=C=CH-CH_3$; $CH_2=CH-CH=CH_2$; $CH\equiv C-CH_2-CH_3$; $CH_3-C\equiv C-CH_3$;

;



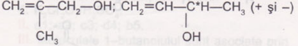
b)



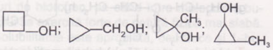


$CH_3-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-CH_2-CH_3$; $CH_2=CH-CH_2-CH_2-OH$;

$CH_3-CH=CH-CH_2-OH$ (*cis* şi *trans*);

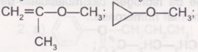


$CH_2=\underset{\overset{|}{CH_3}}{C}-CH_2-OH$; $CH_2=CH-\underset{\overset{|}{OH}}{C^*H}-CH_3$ (+ şi –)

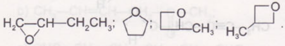


(*cis* ± şi *trans* ±).

$CH_2=CH-O-CH_2CH_3$; $CH_2=CH-CH_2-O-CH_3$;
$CH_3-CH=CH-O-CH_3$ (*cis* şi *trans*);

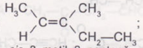


$CH_2=\underset{\overset{|}{CH_3}}{C}-O-CH_3$;

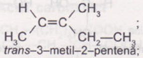


3. a) identici: C şi E; D şi F;
b) izomeri: A şi D; B şi C;
c) omologi: A şi C.

4. b)

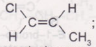


cis–3–metil–2–pentenă
sau ***E***–3–metil–2–pentenă

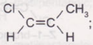


trans–3–metil–2–pentenă;
sau ***Z***–3–metil–2–pentenă

c)

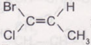


trans–1–cloropropenă

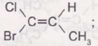


cis–1–cloropropenă

d)

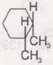


E–1–bromo–1–cloropropenă

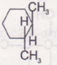


Z–1–bromo–1–cloropropenă

f)



cis–1,2–dimetil-ciclohexan

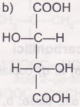


trans–1,2–dimetil-ciclohexan

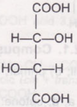
5. a) 2; b) 2; c) 4; d) 2.

6. a) 3;

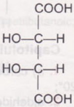
b)



1



2



3

1–2 enantiomeri; 3 – mezoformă; 1–3 şi 2–3 diastereoizomeri;

7. a) 1C*; b) 2C*.

8. a) enantiomeri: 3–4;
b) diastereoizomeri: 1–3; 1–4; 2–3; 2–4;
c) structuri identice: 1–2.

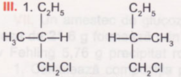
9. 10 mL; **10.** E.

Test de evaluare

I. c1; b2; a3; e4; d5.

II. 1. poziție; 2. identic; 3. configurații; 4. patru; 5. inactiv.

III. 1.

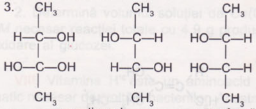


$\mathrm{H_3C{-}\underset{CH_2Cl}{\overset{C_2H_5}{C}}{-}H}$ $\mathrm{H{-}\underset{CH_2Cl}{\overset{C_2H_5}{C}}{-}CH_3}$

enantiomeri

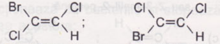
2. compus achiral

3.



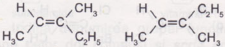
enantiomeri mezoformă

4.



Z-1-bromo-1,2-dicloroetenă E-1-bromo-1,2-dicloroetenă

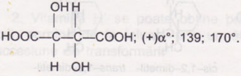
5.



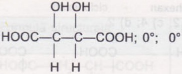
Z-3-metil-2-pentenă E-3-metil-2-pentenă

IV. 1. levogir; 2. 20 mL

V.



$\mathrm{HOOC{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}{-}\underset{OH}{\overset{H}{C}}{-}COOH}$; (+)α°; 139; 170°.



$\mathrm{HOOC{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}{-}COOH}$; 0°; 0°

Capitolul 2.1. Compuşi carbonilici

1. a) carbonil; b) primar; c) σ; π; d) coplanari; 120°;

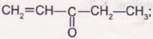
2. aldehide: a, d; cetone: c; alte clase: b, e.

3. a) metil–vinil–eter şi propanal (izomeri de funcţiune);

b) ciclohexanonă; 3-ciclohexen-1-ol (izomeri de funcţiune);

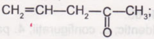
c) aldehidă crotonică; 3-butin-2-ol (izomeri de funcţiune).

4.



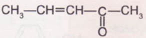
$\mathrm{CH_2{=}CH{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_2{-}CH_3}$;

1-penten-3-onă



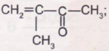
$\mathrm{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_3}$;

4-penten-2-onă

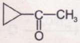


$\mathrm{CH_3{-}CH{=}CH{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_3}$

3-penten-2-onă (*cis* + *trans*)

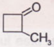


$\mathrm{CH_2{=}\underset{CH_3}{C}{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_3}$;

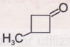


3-metil-3-buten-2-onă ciclopropil-metil-cetonă

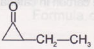
ciclopentanonă



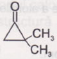
2-metilciclobutanonă



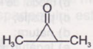
3-metil-ciclobutanonă



2-etil-ciclopropanonă

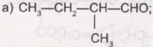


2,2-dimetil-ciclopropanonă



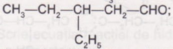
2,3-dimetil-ciclopropanonă

5. a)



$\mathrm{CH_3{-}CH_2{-}\underset{CH_3}{CH}{-}CHO}$;

b)

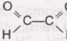


$\mathrm{CH_3{-}CH_2{-}\underset{C_2H_5}{CH}{-}CH_2{-}CHO}$;

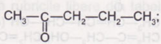
c) $\mathrm{CH_3{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_2{-}CHO}$;

d) $\mathrm{Br{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO}$;

e)

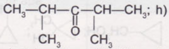


f)



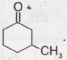
$\mathrm{CH_3{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3}$;

g)



$\mathrm{CH_3{-}\underset{CH_3}{CH}{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}\underset{CH_3}{CH}{-}CH_3}$;

h)

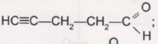


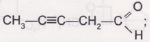
7. a) ciclopentanonă; b) benzil-metil-cetonă; c) 2,3-dimetilbutanal.

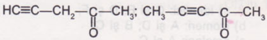
8. b; c. **9.** *n*-hexan < pentanal < 1-pentanol.

10. Legăturile de hidrogen din moleculele de alcool şi apă sunt mai numeroase.

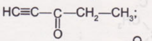
12.



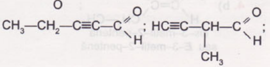


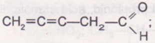


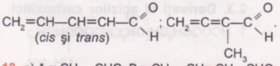
$\mathrm{HC{\equiv}C{-}CH_2{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_3}$; $\mathrm{CH_3{-}C{\equiv}C{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_3}$



$\mathrm{HC{\equiv}C{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_2{-}CH_3}$;

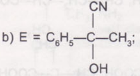


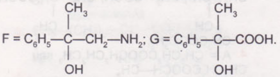

$CH_2{=}C{=}C{-}CH_2{-}CHO$;


$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CHO$; $CH_2{=}C{=}C(CH_3){-}CHO$

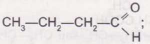
(*cis* şi *trans*)

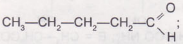
13. a) A = $CH_3{-}CHO$; B = $CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO$; C = $CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$; D = CH_3COOH;


b) E = $C_6H_5{-}C(CN)(OH){-}CH_3$;


F = $C_6H_5{-}C(CH_3)(OH){-}CH_2{-}NH_2$; G = $C_6H_5{-}C(CH_3)(OH){-}COOH$.

14. a) 0,49 moli acid mandelic; b) 31,36 L.


15. a) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$;


$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$;

b) 14,34% butanal; 85,66% pentanal.

16. C. **17.** C. **18.** B. **19.** C. **20.** A. **21.** E. **22.** C.

Test de evaluare

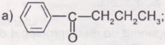
I. 1. funcţiune; 2. poziţie; 3. mare.
4. $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$.

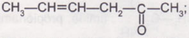
II. e1; a2; c3; d4; b5.

III. Moleculele 1–butanolului sunt asociate prin legături de hidrogen, pe când între moleculele butanalului se exercită forţe de natură fizică mai slabă.

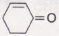
Solubilitatea este apropiată, deoarece şi 1–butanolul şi butanalul formează legături de hidrogen cu apa.

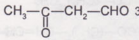
IV. 1. a) 3–metilpentanal; b) benzil–fenil–cetonă; c) 2–metilbutandial.

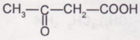
2. a) 


b) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$;

c) $OHC{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$;

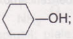
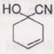
d) 

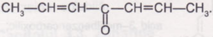

V. 1. A = $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CHO$ 3–oxobutanal;


B = $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COOH$ acid 3–oxobutanoic;

2. 97,2 g Ag.

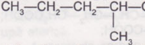
VI. 1. $C_{19}H_{28}O_2$ (NE = 6); $C_{21}H_{30}O_2$ (NE = 7).
2. ceto + hidroxil; 2 grupe ceto.
3. 2 moli; 3 moli.

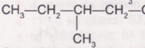
VII. a)  ;  ;

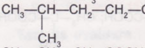

b) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH{=}CH{-}CH_3$.

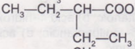
2.2. Acizi carboxilici

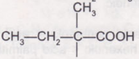
1. a) $CH_3{-}(CH_2)_4{-}COOH$ acid hexanoic;

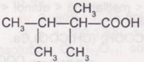

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}COOH$ acid 2–metilpentanoic;

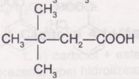

$CH_3{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}COOH$ acid 3–metilpentanoic;


$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$ acid 4–metilpentanoic;

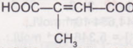

$CH_3{-}CH_2{-}CH(CH_2{-}CH_3){-}COOH$ acid 2–etilbutanoic;

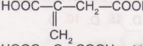

$CH_3{-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}COOH$ acid 2,2–dimetilbutanoic;

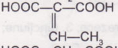

$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH(CH_3){-}COOH$ acid 2,3–dimetilbutanoic;

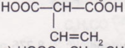

$CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}COOH$ acid 3,3–dimetilbutanoic;

b) $HOOC{-}HC{=}CH{-}CH_2{-}COOH$
acid 2–pentendioic (*cis* + *trans*);

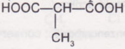

$HOOC{-}C(CH_3){=}CH{-}COOH$
acid 2–metil–2–butendioic; (*Z* + *E*)

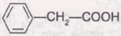

$HOOC{-}C({=}CH_2){-}CH_2{-}COOH$ acid metilenbutandioic;

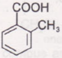

$HOOC{-}C({=}CH{-}CH_3){-}COOH$ acid etilidenpropandioic;

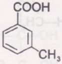

$HOOC{-}CH(CH{=}CH_2){-}COOH$ acid etenilpropandioic;

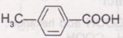
c) $HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$ acid butandioic;


$HOOC{-}CH(CH_3){-}COOH$ acid metilpropandioic;

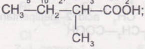
d) 
acid feniletanoic;

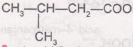

acid 2–metilbenzencarboxilic;

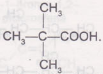

acid 3–metilbenzencarboxilic;


acid 4–metilbenzencarboxilic.

2. $C_5H_{10}O_2$; $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2COOH$;


$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$;


$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$;


$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-COOH$.

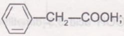
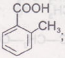
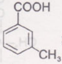
3. a) acid 3–clorobutanoic; b) acid 4–hidroxi–2–metilbutanoic; c) acid 5–fenilpentanoic; d) acid 2–hidroxi–3–metil–3–pentenoic.

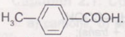
4. $C_9H_8O_2$.

5. acid acetic < acid pentanoic < acid 2,3–dimetilbutanoic < acid hexanoic < acid palmitic.

6. 2–cloropropan < metilamină < etanol < acid acetic < acid propanoic.

7. $C_2H_4O_2$; CH_3-COOH; $(CH_3COO)_2Ca$.

8. 
; 
; 
;


.

9. 4,51% CH_3COOH. **10.** 2 : 3.

11. $[C_6H_5COOH] = 44{,}654 \cdot 10^{-4}$ mol/L;
$[C_6H_5COO^-] = [H_3O^+] = 5{,}346 \cdot 10^{-4}$ mol/L;
$pH = 3{,}28$.

12. C. **13.** B. **14.** D. **15.** D. **16.** D.

Test de evaluare

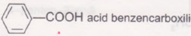
I. 1. aromatic; 2. optsprezece; 3. funcțiune; 4. lichizi; 5. mari.

II. a1; f2; e3; b4; c5.

III. 3. 13,8 g.

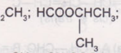
IV. 1. acid 2–hidroxibutandioic; 3. 8,375 g.

V. $CH_2=CH-COOH$ acid acrilic;


acid benzencarboxilic; conservant; acid propanoic; acid propionic, acid etanoic; lichid; conservant.

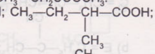
2.3. Derivați ai acizilor carboxilici

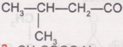
1. $HCOOCH_2CH_2CH_3$;

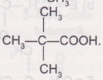

$HCOO\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}CH_3$;

$CH_3COOCH_2CH_3$; $CH_3-CH_2COOCH_3$.

2. $CH_3(CH_2)_3COOH$;

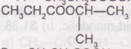

$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$;


$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$;

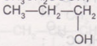
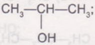

$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-COOH$.

3. $CH_3COOC_2H_5$.

4. A = $CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH_3$ sau


$CH_3CH_2COO\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

B = CH_3CH_2COOH;

C = 
$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$ sau 
$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$;

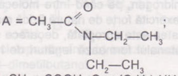
D = $CH_3CH_2COO^-NH_4^+$; E = $CH_3-CH_2CONH_2$;
F = CH_3-CH_2-CN.

5. 2,483 kg. **6.** 85,68 g. **7.** 1066,74 g. **8.** 16. **9.** 335,62 g. **10.** 90,5 mL. **11.** B. **12.** C. **13.** C.

Test de evaluare

I. 1. inferioare; 2. glicerinei; 3. tensioactivi; 4. mici; 5. bazic.

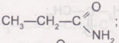
II. f1; d2; a3; d4; b5.

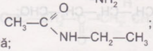
III. A = 
$CH_3-C\begin{array}{l}{/\!\!/}O\\ \backslash\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\underset{|}{N}}-CH_2-CH_3\end{array}$;

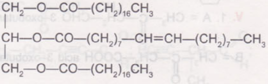
B = CH_3-COOH; C = $(C_2H_5)_2NH$.

IV. 1. 3 grupe ester + 1 grupă amino terțiară.
2. metanol; acid acetic.
3. 0,25 L.

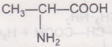
V. ester; propanoat de metil; propionat de metil;

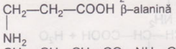

$CH_3-CH_2-C\begin{array}{l}{/\!\!/}O\\ \backslash NH_2\end{array}$; amidă; propionamidă;

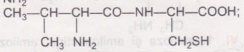

$CH_3-C\begin{array}{l}{/\!\!/}O\\ \backslash NH-CH_2-CH_3\end{array}$; amidă; N–etilacetamidă;


$$\begin{array}{l}CH_2-O-CO-(CH_2)_{16}CH_3\\ |\\ CH-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3\\ |\\ CH_2-O-CO-(CH_2)_{16}CH_3\end{array}$$

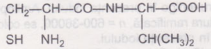
Capitolul 3.1. Aminoacizi

1. $C_3H_7NO_2$;

$CH_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$ α–alanină;

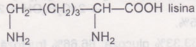

$\underset{NH_2}{\underset{|}{CH_2}}-CH_2-COOH$ β–alanină

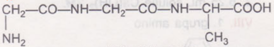
2.

$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-\underset{CH_2SH}{\underset{|}{CH}}-COOH;$

valil–cisteină

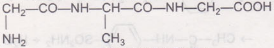

$\underset{SH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-\underset{CH(CH_3)_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$

cisteinil–valină

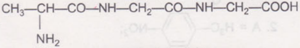
3.

$\underset{NH_2}{\underset{|}{CH_2}}-(CH_2)_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$ lisina

4.

$\underset{NH_2}{\underset{|}{CH_2}}-CO-NH-CH_2-CO-NH-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$

glicil–glicil–alanina


$\underset{NH_2}{\underset{|}{CH_2}}-CO-NH-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-CH_2-COOH$

glicil–alanil–glicina


$CH_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH$

alanil–glicil–glicina

20,3 g.

5. H_2N-CH_2-COOH; **6.** *M* = 1007 g/mol.

7. C. **8.** C. **9.** B. **10.** B; **11.** A.

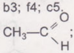
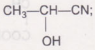
Capitolul 3.2. Proteine

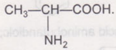
6. 1,22 kg. **7.** $3{,}49\cdot10^{-4}$ moli. **8.** 6,1 g calcar; 40,66 g H_2O; 7,137 g proteine; 6,039 g proteine; 0,366 g zaharide; 0,732 g săruri minerale şi vitamine. **9.** C. **10.** E. **11.** B.

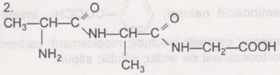
Test de evaluare

I. 1. dipolară; 2. solubili; 3. 2; 4. esenţiali; 5. denaturare.

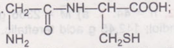
II. e1; d2; b3; f4; c5.

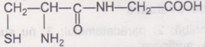
III. 1. A =

$CH_3-C\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{-H}$; B =

$CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CN$;

C =

$CH_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$.

2.

$CH_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_2-COOH$

IV. 1. 1007 g/mol;

2.

$\underset{NH_2}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NH-\underset{CH_2SH}{\underset{|}{CH}}-COOH;$


$\underset{SH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NH-CH_2-COOH$

V. insolubil; piele; keratină; insolubilă; solubil; muşchi; zeina; solubilă.

Capitolul 3.3. Zaharide

1. În structura aciclică 5 grupe —OH şi o grupă $>C=O$ (de tip aldehidic în glucoză şi de tip cetonic în fructoză). În structura ciclică 5 grupe —OH şi o grupă eterică.

2. 4 atomi de carbon.

4. 110,4 kg etanol; 53,76 m^3 CO_2.

5. a) 116,64 g Ag; b) 11,33 g. **6.** 480 kg. **7.** B.

8. E. **9.** D. **10.** A. **11.** C. **12.** D.

Test de evaluare

I. 1. filiformă; 2. higroscopicitate; 3. echimolecular; 4. reducător; 5. anomeri.

II. c1; d2; e3; a4; b5.

III. 1) 519,75 kg; 2. A = $C_6H_{12}O_6$ (glucoză), B = C_2H_5OH (etanol); C = CO_2; D = $[Ag(NH_3)_2]OH$ (r. Tollens); E = $C_6H_{12}O_7$ (acid gluconic). 3. 1,62 g; 4. 10 mL.

IV. 2. 80%; 3. 25 fiole.

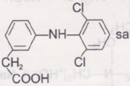
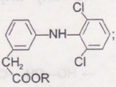
V. *n* = 300-1200; solubilă; *n* = 6000-36000; insolubilă; $C_{12}H_{22}O_{11}$; solubilă; $C_6H_{12}O_6$; solubilă; $C_6H_{12}O_6$; solubilă.

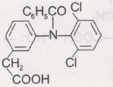
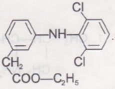
Capitolul 4.1. Medicamente

1. a) carboxil + ester; carboxil + hidroxil. **2.** în prezenţa apei hidrolizează.

3. a) $C_{13}H_{18}O_2$; NE = 5; b) acid (4–izobutilfenil)–2–propanoic; c) 2.

4. 1 comprimat. **5.** D. **6.** a) amino ($NH<$); cloro (—Cl); carboxilat ($-COO^-Na^+$); b) 7,23% Na;

c)

sau

;

d)


.

Capitolul 4.2. Polimeri sintetici

1. $n = 60$. **2.** $n = 44$. **3.** a) $\bar{M} = 2366$ g/mol; b) 40,905 g etandiol; 142,45 g acid tereftalic.

Test de evaluare

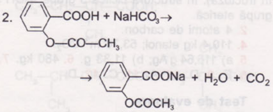
I. 1. inhibă: 2. paracetamolul; 3. nu sunt; 4. sintetice; 5. artificială.

II. d1; e2; a3; c4; b5.

III. a) $Cl-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Cl$;
b) $B = NC-(CH_2)_4-CN$;
$C = HOOC-(CH_2)_4-COOH$; $D = NH_3$;
$E = H_2N-(CH_2)_6-NH_2$; c) 768 kg; d) 2,265 kg NaOH 20%.

IV. 1. a) 100 mL; b) 0,01388 *M*;

2.



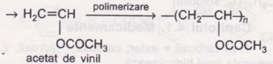
V. solubilă; scorbut; vitamina A; vitamina D; insolubilă; vitamina K.

Test de evaluare finală

I. 1. funcţiune; 2. hidroliză; 3. nereducătoare; 4. solubile; 5. săpunuri.

II. d1; e2; a3; b4; c5.

III. 1. $HC\equiv CH + CH_3-COOH \xrightarrow[200°C]{Zn(CH_3COO)_2}$

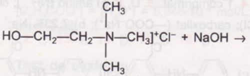


$$\rightarrow \underset{OCOCH_3}{\underset{|}{H_2C=CH}} \xrightarrow{\text{polimerizare}} -(\underset{OCOCH_3}{\underset{|}{CH_2-CH}})_n$$

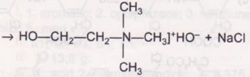
acetat de vinil

3. 14,912 kg.

VI. 2.
$CH_3-COOH + NaOH \rightarrow CH_3COO^-Na^+ + H_2O$

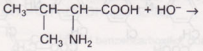


$$HO-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{N}}-CH_3]^+Cl^- + NaOH \rightarrow$$

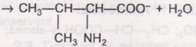


$$\rightarrow HO-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{N}}-CH_3]^+HO^- + NaCl$$

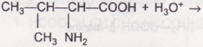
V. 1.



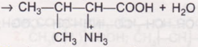
$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH + HO^- \rightarrow$$



$$\rightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COO^- + H_2O$$



$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH + H_3O^+ \rightarrow$$



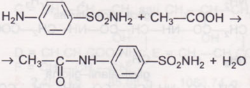
$$\rightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}-COOH + H_2O$$

VI. 1. amiloza şi amilopectina; amiloza are structură neramificată, $n = 300\text{-}1200$ şi se colorează în albastru-indigo în prezența iodului. Amilopectina are structura ramificată, $n = 600\text{-}36000$, se colorează violaceu în prezența iodului.

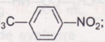
2. a) $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6 \rightarrow$
$\rightarrow 2nC_2H_5OH + 2nCO_2$
b) 88,55%.

VII. 1. 33,33% glucoză; 66,66% fructoză.
2. 6,25 mL soluție $Ca(OH)_2$ 2*M*.

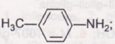
VIII. 1. grupa amino



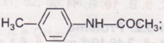
2. A =



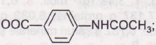
B =



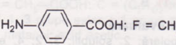
C =



D =

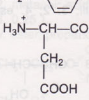


E =

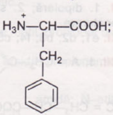


; F = CH_3COOH.

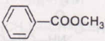
IX.



$$\overset{+}{H_3N}-\underset{\underset{COOH}{\underset{|}{CH_2}}}{\underset{|}{CH}}-COOH;$$



X. carboxil; amino; acid aminobutandioic; solubil; aminoacid natural;



; insolubil; esențe; carboxil; insolubil; medicament; carboxilat; octodecanoat de sodiu; solubil; săpun.

CHIMIE (C1) - Manual pentru clasa a 12-a

filiera teoretică / specializările:
matematică-informatică, științe ale naturii,
filiera tehnologică / profil resurse naturale și protecția mediului / specializările: chimie industrială și protecția mediului, agricol, agromontan, veterinar.

ION BACIU
DANIELA BOGDAN
GEORGE LOLOIU

CHIMIE (C1)
clasa a 9-a
LUMINIȚA VLĂDESCU
LINA CHIRU

CHIMIE (C1)
clasa a 9-a
SANDA FĂTU
VERONICA DAVID
CORNELIA GRECESCU

CHIMIE (C2)
clasa a 9-a
SANDA FĂTU
VERONICA DAVID
CORNELIA GRECESCU

CHIMIE (C1)
clasa a 10-a
LUMINIȚA VLĂDESCU
IRINEL BADEA
MARIA NISTOR

CHIMIE (C1)
clasa a 10-a
SANDA FĂTU
CORNELIA GRECESCU
VERONICA DAVID

CHIMIE (C1)
clasa a 10-a
MARIUS ANDRUH
LINA CHIRU
LIA COJOCARU
MARIA IVANOV

CHIMIE (C2)
clasa a 10-a
SANDA FĂTU
VERONICA DAVID
CORNELIA GRECESCU

CHIMIE (C3)
clasele a 10-a
și a 11-a
SANDA FĂTU
CORNELIA GRECESCU
VERONICA DAVID

CHIMIE (C3)
clasele a 10-a
și a 11-a
ION BACIU
GEORGE LOLOIU
DANIELA BOGDAN

CHIMIE (C3)
clasele a 10-a
și a 11-a
PARASCHIVA ARSENE
CECILIA MARINESCU

CHIMIE (C1)
clasa a 11-a
GEORGE LOLOIU
ION BACIU
DANIELA BOGDAN

CHIMIE (C1)
clasa a 11-a
SANDA FĂTU
CORNELIA GRECESCU
VERONICA DAVID

CHIMIE (C1)
clasa a 11-a
SORIN ROȘCA
IOSIF SCHIKETANZ

CHIMIE (C2)
clasa a 11-a
GEORGE LOLOIU
ION BACIU
DANIELA BOGDAN

CHIMIE (C1)
clasa a 12-a
SANDA FĂTU
VERONICA DAVID
CORNELIA GRECESCU

CHIMIE (C1)
clasa a 12-a
SORIN ROȘCA
IOSIF SCHIKETANZ

PROBLEME
CHIMIE ANORGANICĂ
clasele a 9-a
și a 10-a
DANIELA BOGDAN
ELENA GOICEANU

PROBLEME
CHIMIE
clasa a 10-a
MARIUS ANDRUH
LINA CHIRU
LIA COJOCARU
MARIA IVANOV

PROBLEME
CHIMIE
clasa a 11-a
GEORGE LOLOIU
ION BACIU
TEODORA LOLOIU

www.all.ro

Europa FM

ISBN 973-684-529-X
9789736845291